



TITLE:

自由空間中に作成したセレン・クラスタースターのX線吸収分光(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

早川, 鉄一郎

CITATION:

早川, 鉄一郎. 自由空間中に作成したセレン・クラスタースターのX線吸収分光. 京都大学, 2000, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2000-11-24

URL:

<https://doi.org/10.11501/3176359>

RIGHT:

学位申請論文
自由空間中に作成した
セレン・クラスタービームのX線吸収分光

早川 鉄一郎

京都大学大学院理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻

Abstract

クラスターは原子・分子と凝縮相を結ぶ中間的な状態として注目されており、その物性のサイズ依存性に興味を持たれているが、直接的な構造解析はほとんど行われていない。我々は、自由空間中のセレン・クラスターに対して、構造と電子状態を調べることを目的として、X線吸収端近傍構造 (XANES) 測定および光電子・光イオン・コインシデンス (PEPICO) 測定を行った。XANES、PEPICO どちらの測定においても、 Se_2 と “ Se_5 ” (Se_5 と少量の Se_6 、 Se_7 の混合物) についての明瞭なスペクトルが得られた。

XANES 測定により得られたスペクトルには、明瞭なサイズ依存性が見られた。すなわち、 Se_2 の XANES スペクトルの第1ピークは幅が広く背の低い形状をしているのに対して、“ Se_5 ” では幅が狭く背が高くなっている。このようなサイズ依存性は、 Se_2 では第1ピークが π^* 共鳴吸収と σ^* 共鳴吸収からなっているのに対して、“ Se_5 ” では σ^* 共鳴吸収のみからなっていることにより理解できる [3]。

また、共鳴吸収の起こらないエネルギー領域で行った PEPICO 測定から、X線を吸収したクラスターは、1原子からなる多価のイオンとして検出されることが分かった。検出されるイオンの価数分布には、 Se_2 と “ Se_5 ” では著しい違いが見られたが、簡単なモデルを仮定することにより、どちらも再現することができた。すなわち、内殻空孔が電子的に完全に緩和した後にクーロン爆発が起き、その際に電荷はクラスター内にランダムに分布すると考えることにより理解できる。[1]。

さらに PEPICO スペクトルのエネルギー依存性を測定した結果、共鳴吸収領域以外ではスペクトルはエネルギーにほとんど依存しないのに対して、共鳴吸収領域では顕著なエネルギー依存性が見られることが分かった。これらのエネルギー依存性として、 Se_2 では π^* 共鳴吸収と σ^* 共鳴吸収それぞれに対応した構造が見られ、“ Se_5 ” では σ^* 共鳴吸収に対応した構造のみが見られる。この特徴は XANES スペクトルのサイズ依存性とも良く符合しており、共鳴吸収後の脱励起過程が、非共鳴領域での脱励起過程とは異なっていることを示している [2]。

このような脱励起過程のエネルギー依存性についての結果を踏まえ、PEPICO 測定を用いた新しいサイズ選別 EXAFS 測定法の提案を行った。

目次

1 序論	3
1.1 はじめに	3
1.2 XAFS測定による分子やクラスターの研究	6
1.2.1 広域X線吸収微細構造 (EXAFS)	7
1.2.2 X線吸収端近傍構造 (XANES)	11
1.3 内殻励起および脱励起過程	13
1.4 カルコゲン・クラスター	16
1.5 本研究の位置づけ	20
2 実験方法	22
2.1 測定原理	22
2.1.1 XANES	22
2.1.2 PEPICO	23
2.2 実験装置	24
2.2.1 概要	24
2.2.2 シンクロトロン放射光	25
2.2.3 クラスタービームの生成	26
2.2.4 光電子検出系および光イオン検出系	28
2.2.5 計測用エレクトロニクス	29
2.3 予備実験	31
2.3.1 クラスタービーム中のサイズ分布	31
2.3.2 X線エネルギーのキャリブレーション	33
3 X線吸収端近傍構造 (XANES)	36
3.1 測定結果および解析	36
3.1.1 実験で直接測定したスペクトル	36
3.1.2 Se_2 および " Se_5 " のスペクトルの分離	37
3.2 考察	39

4	光電子・光イオン・コインシデンス (PEPICO) 測定	42
4.1	測定結果と解析	42
4.1.1	非共鳴領域における PEPICO スペクトル	42
4.1.1.a	実験で直接測定したスペクトル	42
4.1.1.b	Se ₂ および “Se ₅ ” の寄与の分離	45
4.1.1.c	PEPICO スペクトルのピークの帰属	46
4.1.2	PEPICO スペクトルのエネルギー依存性	47
4.1.2.a	実験で直接測定したスペクトル	47
4.1.2.b	ピークの積分強度および Se ₂ 、 “Se ₅ ” の寄与の分離	48
4.1.2.c	積分強度とそのエネルギー依存性：Se ₂	53
4.1.2.d	積分強度とそのエネルギー依存性：“Se ₅ ”	54
4.2	考察	56
4.2.1	PEPICO スペクトルの解釈	56
4.2.1.a	多価イオン生成	56
4.2.1.b	ピーク幅とピーク分裂	57
4.2.1.c	検出されたイオンの価数分布	60
4.2.1.d	非共鳴領域での脱励起過程：まとめ	63
4.2.2	PEPICO スペクトルのエネルギー依存性	63
4.2.2.a	積分強度および分岐比のエネルギー依存性	63
4.2.2.b	分岐比の振る舞いとその帰属：XANES との関係	67
4.2.2.c	σ* 共鳴吸収後の脱励起過程	70
4.2.2.d	π* 共鳴吸収後の脱励起過程	72
5	PEPICO を用いたサイズ選別 EXAFS	75
6	まとめ	78
A	光子数モニター用イオンチェンバーのカウント数	80
B	X 線吸収領域におけるクラスター密度の見積もり	81

Chapter 1

序論

1.1 はじめに

クラスターとは原子・分子と巨視的な原子数を持つ凝縮相(バルク)の中間的なサイズの系を指す。そのサイズが大きくなると共に、構造や電子状態など様々な物性が原子・分子的な振る舞いからバルク的な振る舞いへと変化していく。そのようなサイズ依存性がクラスター物理学の興味の対象である [4]。

クラスター物理学において、サイズを調べる質量分析は欠かすことのできない重要な実験である。その質量分析を通じて、クラスターに特に安定なサイズが存在することは比較的早い段階で発見された。このようなクラスターサイズは魔法数 (magic number) と呼ばれる。例えば希ガスクラスターの質量スペクトルを図1.1に示すが、13, 55, 147... 個の原子からなるクラスターが多く見られる [5]。これは原子が、バルクでのfcc構造とは異なり、正二十面体構造(図1.2)を取ることによって表面積を小さくして安定化しているためと考えられている [6]。また、アルカリ金属からなるクラスターでは、価電子が閉殻構造を取る、2, 8, 20, 58, 92... 等のサイズが魔法数となる [7]。このように、クラスターにおいては構造、電子状態ともにサイズによって変化し、バルクとは大きく異なる性質を示す。

実験技術の進歩に伴い、質量分析だけでなく、クラスターの物性が調べられるようになっ

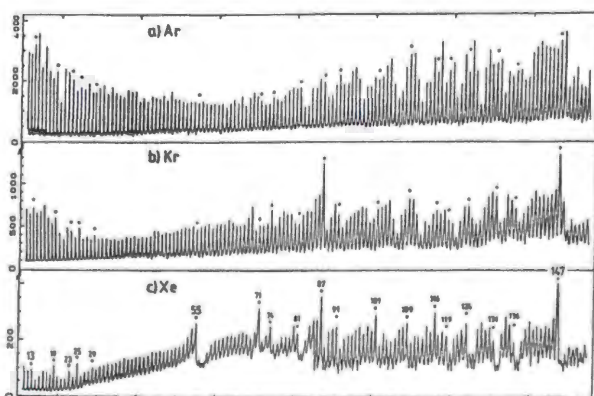


Fig. 1. Mass spectra of positively charged Ar, Kr, and Xe clusters. The Xe-intensity anomalies are labelled with dots, and the number of atoms per clusters given. The intensity anomalies are less pronounced for Ar, and Kr

図1.1 希ガス(Ar, Kr, Xe)クラスターの質量スペクトル[5]

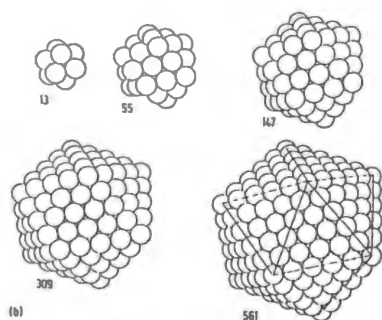


Fig. 3. Growth sequence of small and large neutral rare gas clusters. Five-fold symmetry, forbidden in the bulk, appears for the first time for $N = 7$. The icosahedra $N = 13, 55, 147, 309$, etc. all have five-fold symmetry. For small clusters this symmetry gives a lower energy than the face-centered-cubic structure of bulk rare gas solids

図 1.2 希ガスクラスターの魔法数に相当する正二十面体構造[4]

てきた。Schmidt らは、クラスタービームを長い熱交換用のパイプを通すことにより、温度を規定した Na クラスターを作成し、サイズ選別したクラスターの比熱の測定を行った [8]。さらに、図 1.3 に示すように比熱の温度依存性を測定することにより融点を決定し、そのサイズ依存性 (図 1.4) について報告している [9]。クラスターの磁性についても多くの研究が行われており [10–12]、Stern-Gerlach 実験により測定した磁気モーメントのサイズ及び温度依存性が報告され、キュリー点のサイズ依存性 (図 1.5) についても考察されている。また、サイズの小さい領域では共有結合的であった水銀クラスターが、サイズが大きくなると金属的な電子状態へと転移する金属・非金属転移の観測なども行われている [13]。Busani らは、伝導帯に電子を入れた負イオンの水銀クラスターを作成し、サイズ選別光電子分光を行い、サイズと共にギャップが閉じてゆく様子を示す光電子スペクトル (図 1.6) の測定に成功している。このように近年では、物性物理学的な観点からのクラスターの研究が盛んになってきた。

しかし、構造解析については方法が確立されているとは言えず、自由空間中のクラスターの構造を直接測定した例は少ない。これは、自由空間中に作成したクラスターでは試料密度が非常に小さくなることや、小さいサイズのクラスターには周期的構造が存在しないことによる。Farges らは、散乱断面積の比較的大きい電子を用いた電子線回折 [14] により、希ガス等のクラスターの構造解析を実現している。その結果、Ar クラスターは 750 原子程度のサイズでクラスター特有の正二十面体構造から凝縮相と同じ fcc 構造へと転移すると結論した [6, 15, 16]。ただし、この転移のサイズに関しては理論計算との食い違いが大きく、後に述べる XAFS による構造解析の課題にもなった。電子線回折は SF_6 クラスターなどに対しても用いられている [17] 重要な構造解析法であるが、サイズ選別が難しく、ビーム中の原子の寄与が排除できないため、小さいサイズのクラスターに対しての測定ができないなどの問題もある。測定できるサイズの下限は Ar クラスターの場合、20 原子程度である [15]。

また、Se クラスターに対しては、Becker らにより光電子分光法を用いた間接的な構造解析が行われている [18–20]。詳しくは後述 (1.4) するが、光電子・光イオン・コインシデンス法を用いることにより、中性クラスターの光電子スペクトルをサイズ選別して測定することに成功している。このサイズ選別は、価電子の光イオン化によってクラスターがほとんど解離しないことを利用しており、小さいサイズのクラスターに対して原子 1 個のサイズの違いを選別できる。Se 等のカルコゲンでは、構造と電子状態が密接に関わっているため、

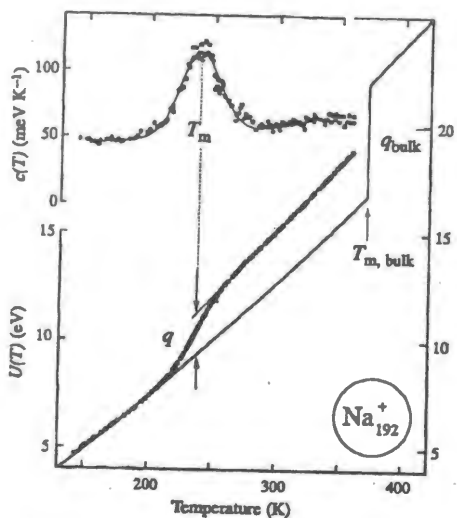


図 1.3 Na クラスターの融点における内部エネルギーの跳びと比熱の増加[9]

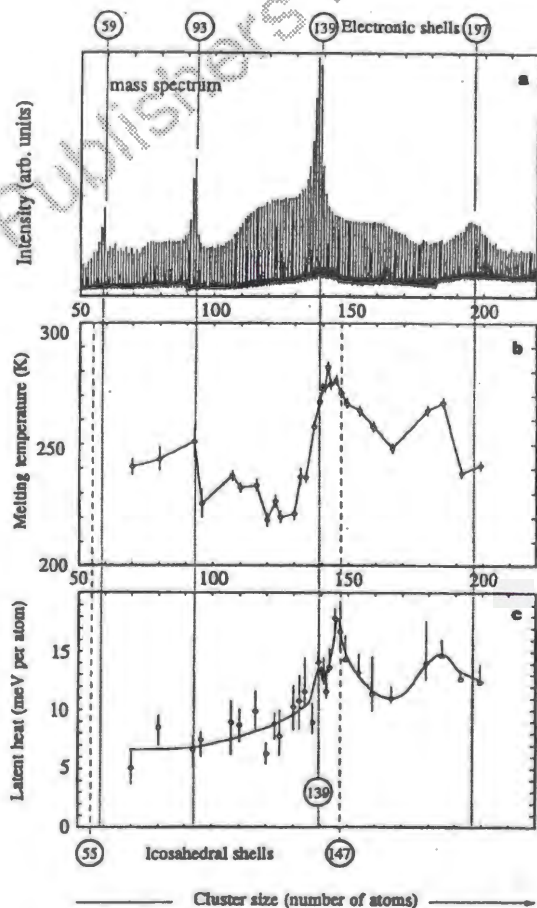


図 1.4 Na クラスター質量スペクトル、融点および潜熱のサイズ依存性[9]

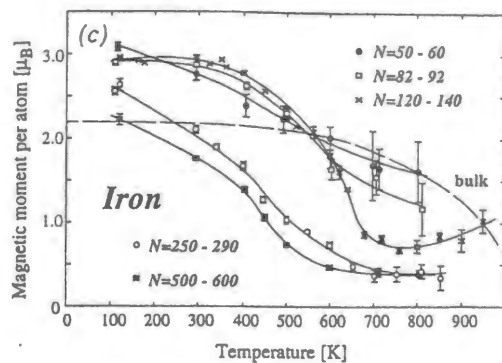


図 1.5 様々なサイズの Fe クラスターにおける磁気モーメントの温度依存性[11]

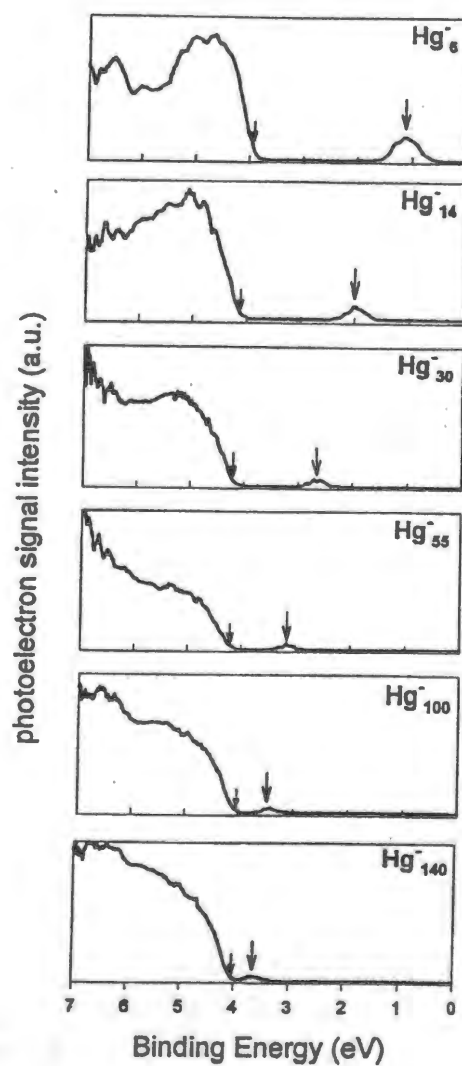


図 1.6 Hg 負イオンクラスターの光電子スペクトル[13]

光電子分光によって電子状態を調べれば構造に関する情報が得られることになる。

最近のシンクロトロン放射光の高輝度化に伴って、注目されている構造解析法がX線吸収微細構造(X-ray absorption fine structure = XAFS)である。高エネルギー側の構造(EXAFS)からは周期的構造を必要としない局所構造解析が可能であり、クラスターに適していると考えられる。また、原子からはEXAFSが生じないため、原子の寄与を排除できる利点も持つ。一方、吸収端近傍の構造(XANES)からは、励起状態、特に非占有軌道の情報が得られ、上述の光電子分光とは相補的な測定になりうる。詳しくは1.2で述べるが、EXAFSによる構造解析は Rühl らや Möller らによって、X線吸収係数の比較的大きい軟X線領域で行われつつある。

本研究では、硬X線領域にあるSeのK吸収端において、SeクラスターのXAFS測定を行うことを目的とする。これによりEXAFSによる構造解析や、XANESによる電子状態の測定を目指す。仮に、X線を吸収したクラスターが解離することなく検出されたとすれば、Becker ら [18]と同様の光電子・光イオン・コインシデンス測定を行うことにより、サイズ選別したXAFS測定を行うことができるはずである。しかし、実際には著しい解離が起きていることが分かったため(4.2.1参照)、X線吸収後の脱励起過程について調べることが重要となる。このような内殻励起後の脱励起過程に関しては、軽元素からなる分子に対して、本研究で用いるセレンと同族の酸素分子を含めてよく調べられているので、それらの結果についても1.3で触れる。

1.2 XAFS測定による分子やクラスターの研究

内殻励起を起こすエネルギー領域でのX線吸収スペクトル [21] には振動構造が現れる(図1.7)。このような構造はX線吸収微細構造(X-ray absorption fine structure = XAFS)と呼ばれ、吸収端付近の構造はX線吸収端近傍構造(X-ray absorption near edge structure = XANES)、吸収端の高エネルギー側の微細構造は広域X線吸収微細構造(Extended X-ray absorption fine structure = EXAFS) とに分類される [22]。

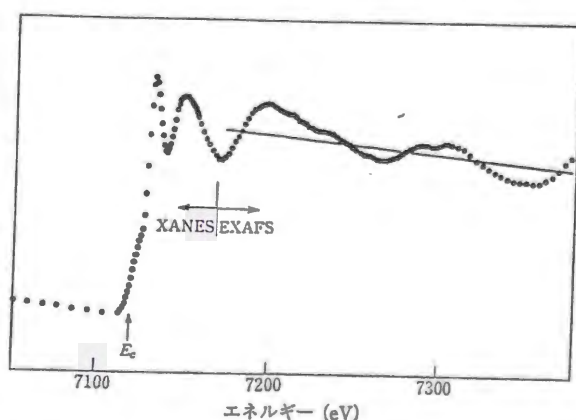


図 2.1.3 光吸収のエネルギー依存性。K₃Fe(CN)₆ における鉄の K-edge XAS.

図 1.7 X線吸収スペクトルにおける XANES と EXAFS [22]

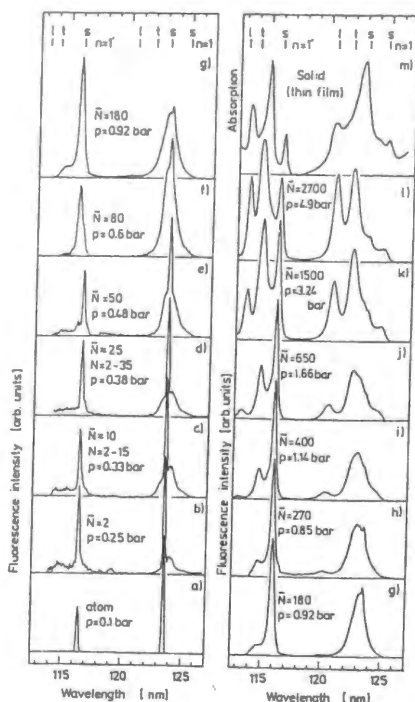


図 1.8 Kr クラスタの励起スペクトル
クラスタの平均サイズは \bar{N} [25]

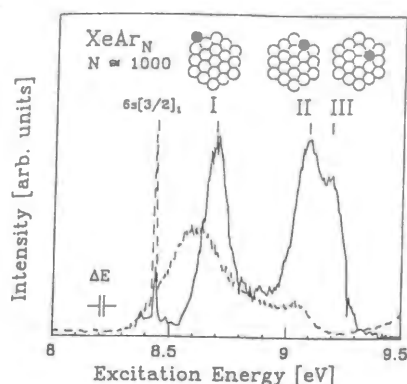


図 1.9 Ar クラスタ内での Xe 原子の
位置による吸収スペクトルの違い [29]

1.2.1 広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS)

EXAFS は、X 線吸収により放出された光電子が吸収原子から球面波状に広がり、周辺の原子により散乱されて、干渉を起こすために生じる振動構造である。したがって、この振動の周期は周辺原子との原子間距離に関する情報を含み、EXAFS 測定により局所構造解析を行うことができる。吸収端のエネルギーは元素によって異なるため、特定の種類の原子周囲の局所構造を測定できるという特長を持つ。さらに重要な特長として、X 線回折とは異なり、周期的構造を必要としないことが挙げられる。このため、結晶以外の相、例えば液体やアモルファスなどの構造解析に用いられており、クラスターに対しても有力な構造解析法と考えられる。

しかし、自由空間中に作成したクラスタービームでは、試料密度がバルクに比べて 10 桁以上小さいため、EXAFS 測定による構造解析を行った例は少ない。Möller らのグループおよび Rühl らのグループによって、比較的吸収係数の大きい軟 X 線領域での測定が行われているのみである。彼らは主に Ar などの希ガスのクラスターに対する測定を行ってきた。希ガスは Van der Waals 結合によってクラスターを作り、小さいサイズでは正二十面体構造、大きいサイズではバルクと同じ fcc 構造をとり、中間的な領域で構造転移を起こすと予想される。また、結合が非常に弱いために解離が起きやすく、ビーム中のクラスターサイズ分布を調べることも難しい。このため、ビーム中のクラスターの平均サイズ $\langle N \rangle$ は、クラスタービームの生成条件から、Hagena のスケーリング則 [23] を用いて見積もられた。

光子を吸収したクラスターは、蛍光あるいは電子、イオンを生じる。したがって、これらの収量を測定することにより吸収スペクトルを得ることが期待できる。しかし、軟 X 線のエネルギー領域においては蛍光を放出する確率は小さい [24] ため、蛍光スペクトルや励起スペクトルのサイズ依存性が測定されているのみである [25-30]。その結果としては、図 1.8 のようにサイズと共に励起スペクトルが原子・分子的なものからバルク的なものへ移り変わってゆく様子や、図 1.9 のようにクラスター表面の原子と内部の原子によるスペクトルの違いなどが見られている。

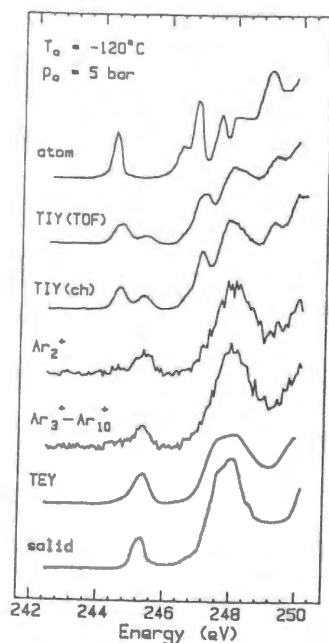


図 1.10 全電子収量、全イオン収量、部分イオン収量(Ar_2^+ 、 $\text{Ar}_3^+ - \text{Ar}_{10}^+$) によって得られた、Ar 2p 付近での吸収スペクトル[31]。原子、固体 Ar の吸収スペクトルと比較している。

FIG. 3. Comparison of Ar 2p near edge spectra of the ($T_0 = -120^\circ\text{C}$, $P_0 = 5$ bar) cluster beam recorded with various total and partial yield techniques. The relative contribution of the atomic or the heavy cluster portion of the distribution of species present in the beam varies because of differing sensitivity of the detection techniques. The Ar 2p spectra of atomic (Ref. 4) and solid (Ref. 6) Ar are also plotted to facilitate comparison.

XAFS測定は電子収量法、イオン収量法により行われている。Rühlら [31]は、平均サイズ $\langle N \rangle$ の非常に大きい Ar クラスタービームの 2p 吸収端付近において、全電子収量 (TEY)、全イオン収量 (TIY)、部分イオン収量を測定し、それらの違いを調べた。ここで全イオン収量が X 線吸収により生じたイオンを全て計数しているのに対して、部分イオン収量は飛行時間型質量分析器を用いて Ar_2^+ のみ、あるいは $\text{Ar}_3^+ - \text{Ar}_{10}^+$ を計数したものである。それぞれから得られたスペクトルと、Ar 原子および固体 Ar の吸収スペクトルを図 1.10 に示す。全電子収量と部分イオン収量のスペクトルが固体に近い特徴を示すのに対して、全イオン収量のスペクトルは原子的事象であることが分かる。この結果は、サイズの小さいクラスターから生じるイオンは Ar^+ や Ar^{2+} であると考えて理解されている。すなわち全イオン収量スペクトルでは Ar^+ なども計数しているために小さいクラスターの寄与が大きく、部分イオン収量スペクトルでは Ar^+ などを排除することにより大きいクラスターの寄与が重要となる。図より、全電子収量スペクトルにはサイズの大きいクラスターの寄与が大きいことも分かる。

このような結果を踏まえて、Ar 2p 吸収端での EXAFS 測定には全電子収量法が用いられた。全電子収量は、小さいサイズのクラスターの影響が強い全イオン収量に比べて、サイズの大きいイオンを測定するのに有利であり、パルス的な測定を行う部分イオン収量に比べて、検出効率の面で有利である。全電子収量法により測定された EXAFS スペクトルを図 1.11 に示し、サイズの大きいクラスターについての解析結果を図 1.12 に示す。クラスター中での結合長は 3.78\AA と固体 Ar とほぼ等しく、構造の乱れを表すデバイ・ワラー因子は 0.04\AA^2 で、 0.2\AA (5%) 程度の結合長のずれが存在することが分かった。

同じ Ar クラスターに対して、1s 吸収端での EXAFS 測定も行われた [32]。EXAFS 測定は、 L_1 、 L_2 、 L_3 の存在する L 殻よりも、K 殻で行うのが理想的であるが、エネルギーが高くなる (Ar 2p-IP : 約 250 eV、Ar 1s-IP : 約 3220 eV) と吸収係数は小さくなるため実験的な困難は増す。このため、2p 領域での測定では問題にならなかったクラスタービーム以外からの信号、すなわちバックグラウンドが無視できなくなり、全電子収量による測定を行うことはできない。これに対してイオンは自由空間中のクラスターからのみ生じるため、

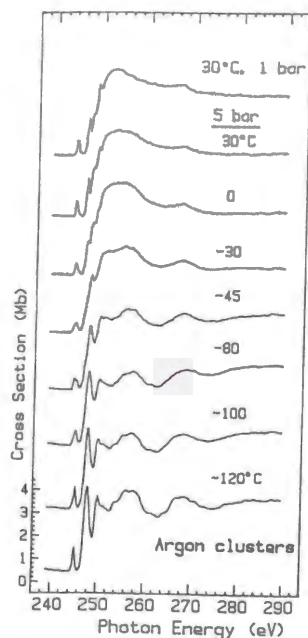


図 1.11 全電子収量により得られた Ar クラスターの Ar 2p 吸収端での EXAFS スペクトル[31]

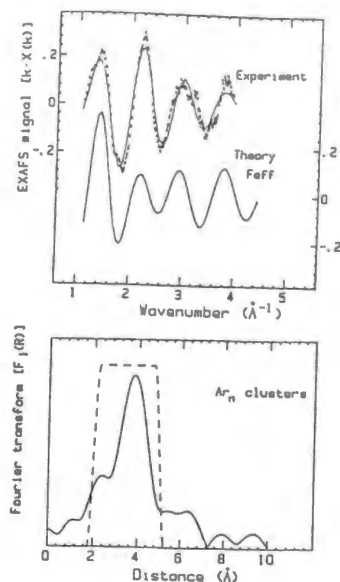


図 1.12 図 1.11 のうち、サイズの大きいクラスターが得られる条件のスペクトルから抽出した EXAFS 振動およびそのフーリエ変換[31]

バックグラウンドの影響が小さい。吸収係数が小さく、検出効率が重要であるため、測定には全イオン収量を用い、上で述べた小さいクラスターの寄与を差し引くことで大きいクラスターのスペクトルを得ている。このようにして得た Ar 1s EXAFS は、図 1.11 のように、全電子収量法により得た Ar 2p EXAFS より質では劣るが、広い波数領域について測定することが可能であった。

Möller らは、部分イオン収量法により EXAFS 測定を行っている。部分イオン収量法は通常検出効率が問題となるが、シンクロトロン放射光のパルスとの同期をとることにより、通常のパルス引込による質量分析のように検出効率を犠牲にすることなく、部分イオン収量の測定を可能にしている。これを実現するために、図 1.13 のように質量分析器の飛行管を 10mm と非常に短くし、飛行時間をシンクロトロン放射光のバンチ間隔 (960nsec) 以下にしている。この方法を用いて、Ne クラスター [33, 34] や Ar クラスター [35] に対する EXAFS 測定を行った。図 1.14 に Ar クラスターの 1s 吸収端で測定された EXAFS スペクトルを示す。そこから得られた動径分布関数 (図 1.15) を見ると、 $r \sim 6.5\text{\AA}$ 付近のピークが $\langle N \rangle = 190$

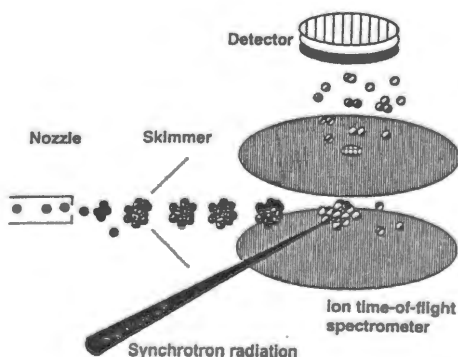


図 1.13 部分イオン収量測定による測定の概念図[35]
飛行管の短い質量分析器を用いている。

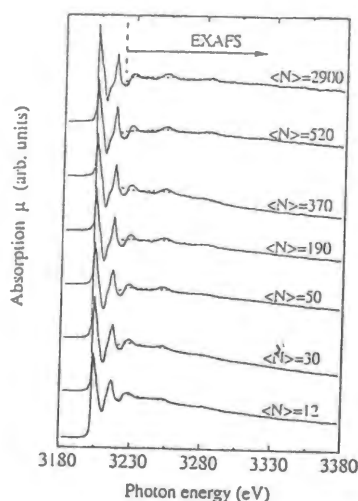


図 1.14 Ar クラスタ(平均サイズ $\langle N \rangle$)
の Ar K 吸収端での EXAFS スペクトル[34]

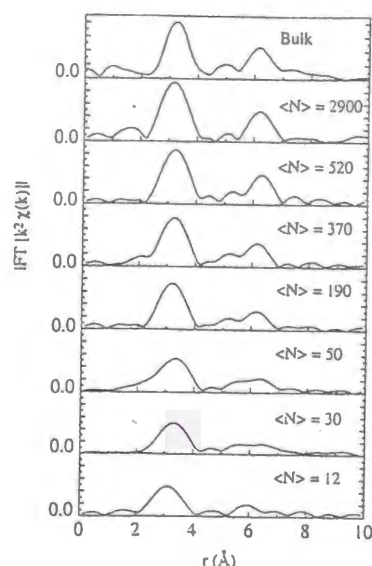


図 1.15 図 1.14 から得られた動径分布関数

あたりから成長していることが分かる。このピークは fcc 構造の特徴であることが理論計算から分かっており、Ar クラスタは $\langle N \rangle \sim 200$ で正二十面体構造から fcc 構造へと転移すると考えられる。

なお、 Ar_2^+ などの部分イオン収量により大きいクラスタのスペクトルが測定されることから、内殻イオン化したクラスタは著しく解離していることが分かる。Rühl らは、内殻イオン化により生じた Ar 二価イオンクラスタの解離を、光イオン・光イオン・コインシデンス (Photoion photoion coincidence = PIPICO) 法により調べた [36]。図 1.16 に示した PIPICO スペクトルは、解離により生じた Ar_2^+ と Ar^+ の飛行時間差を測定したものである。ピークの分裂が見られるが、これは解離の際にイオンが初速度を持ち、その初速度が検出器方向であれば飛行時間が短く、検出器と反対方向であれば飛行時間が長くなるためであり、この分裂幅から解離の際の初期運動エネルギーを見積もることができる。この初期運動エネルギーから解離過程について考察し、様々なサイズのクラスタから Ar_2^+ と Ar^+ の組が生じていること等が分かったが、複雑な解離パターンを理解するにはより詳しい測定が必要であるとしている。

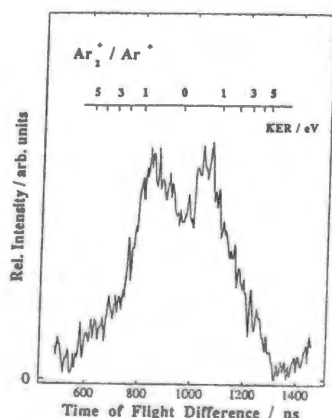


図 1.16 PIPICO 法により得られた
 Ar_2^+ と Ar^+ の飛行時間差スペクトル[36]
上軸は $\text{Ar}_3^+ \rightarrow \text{Ar}_2^+ + \text{Ar}^+$ と考えたときの
初期運動エネルギーへの換算を示す。

1.2.2 X線吸収端近傍構造 (XANES)

EXAFSが光電子の散乱によると理解され、構造解析に利用されてきたのに対して、XANESの解釈の仕方は完全に確立したわけではない [37]。XANESには、吸収端より低エネルギー側の束縛状態による構造と、高エネルギー側の連続状態中の構造が存在し、どちらからアプローチするかによって理論的な扱いは異なる。究極的にはどちらも同じ結果を示すはずであるが、完全な理論がない現段階では、両者の使い分けがなされている。すなわち、束縛状態から考える場合には分子軌道論 [38]、連続状態から考えていく場合には多重散乱理論 [39] が用いられる。多重散乱理論は、吸収端近傍で重要になる多重散乱を取り入れた理論であり、エネルギーの高い光電子の1回散乱により生じるEXAFSと統一的に理解しやすい [40-43]。これに対して分子軌道論は化学結合のイメージと結びついた議論ができる点などで優れている [38]。

XANESはNEXAFS(Near edge X-ray absorption fine structure)とも呼ばれ、軽元素の分子に対しては測定が盛んである [44]。分子のXANESスペクトルに見られる束縛状態や準束縛状態については、内殻電子を非占有分子軌道へと励起する共鳴吸収によって理解されている。それらの研究によれば、内殻電子を π^* 軌道へと励起する π^* 共鳴はつねに吸収端より低エネルギー側の束縛状態であるのに対して、 σ^* 軌道へと励起する σ^* 共鳴は吸収端より高エネルギー側の準束縛状態にもなり得る。また、 σ^* 共鳴のエネルギーが、対応する σ 結合の結合距離と密接な関わりを持つことが分かっている。

図1.17に示したのは、COという結合を持つ分子CO、 H_2CO 、 CH_3OH の比較である。これらのCO結合はそれぞれ三重結合、二重結合、一重結合であり、結合距離は1.128Å、1.209Å、1.425Åと変化している。それに応じて、図1.17中に示されている σ^* 共鳴の位置が変化しているのが見て取れる。すなわち、結合が長くなると共に σ^* 共鳴のエネルギーは低くなってゆく。なお、CO、 H_2CO では見られている π^* 共鳴が CH_3OH では見られないが、これは CH_3OH のCO結合が一重結合で非占有 π^* 軌道を持たないためである。

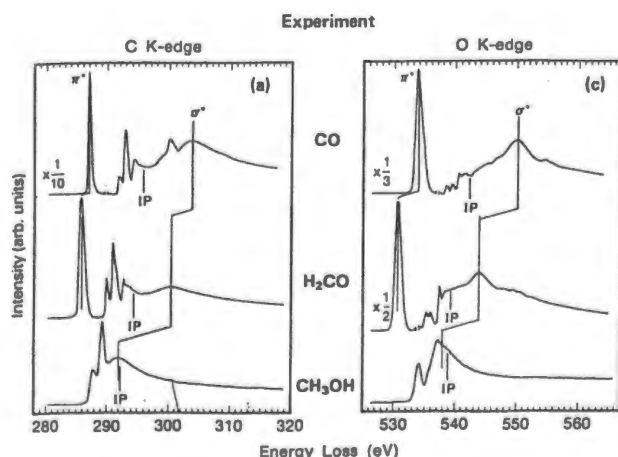


図1.17 CO(三重結合)、 H_2CO (二重結合)、 CH_3OH (一重結合)のXANESスペクトルの比較[44] 結合距離に伴い、 σ^* 共鳴吸収のエネルギーが変化している。

このような、結合距離と σ^* 共鳴のエネルギーとの関係は分子軌道法による計算 [45-47] や多重散乱理論 [48] から理解されており、実験的にも広い範囲にわたって確かめられてい

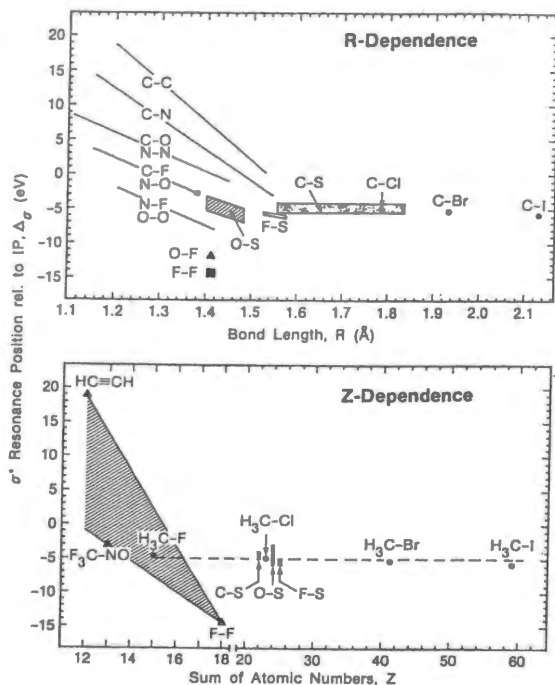


図 1.18 σ^* 共鳴吸収のエネルギーの結合距離(上図)および原子番号(下図)に対する依存性[44]

る [44, 49, 50]。図 1.18 に、結合距離 R や結合原子の原子番号の和 Z と σ^* 共鳴のエネルギーとの関係を示す。 σ^* 共鳴のエネルギーは、吸収端 (IP: イオン化エネルギー) を基準 (0 eV) として表されている。 $R < 1.6 \text{ \AA}$ 、 $Z < 20$ では、 σ^* 共鳴のエネルギーが R 、 Z によって変化するのに対して、 $R > 1.6 \text{ \AA}$ 、 $Z > 20$ ではほぼ -5 eV で一定値を取っていることが分かる。

XANES スペクトル中の構造をより直接的に π^* 共鳴や σ^* 共鳴に帰属させるため、簡単な分子に対しては対称性分離分光法による測定も行われている。対称性分離分光法は、直線偏光した光により励起した分子が解離する場合、生じるイオンの角度分布を測定することにより、分子軸に対する光吸収の異方性を測定する分光法である [52, 53, 56]。ここでは簡単のために 2 原子分子で考える。光吸収から解離までの時間が分子の回転周期より充分短ければ、解離イオンの角度分布は光吸収時の分子軸の配向を反映する。一方、励起双極子モーメントを μ 、励起光の電気ベクトルを ϵ としたとき、光吸収の確率は $|\mu \cdot \epsilon|^2$ に比例する。したがって、分子軸と ϵ のなす角度を θ とすると、 $1s \rightarrow \sigma^*$ 共鳴吸収の確率は $\cos^2 \theta$ に比例し、 $1s \rightarrow \pi^*$ 共鳴吸収の確率は $\sin^2 \theta$ に比例する。この関係を用いれば、励起光の電気ベクトルと平行な方向で検出されたイオンの収量から $1s \rightarrow \sigma^*$ 共鳴吸収、垂直な方向で検出されたイオンの収量から $1s \rightarrow \pi^*$ 共鳴吸収の吸収係数を求めることができる。

対称性分離分光を用いて、 N_2 分子 [54] や O_2 分子 [55]、 CO 分子 [56] などの XANES スペクトルが測定されている。図 1.19 に、対称性分離分光による O_2 分子の XANES スペクトルを示す [55]。530.5 eV のピークが π^* 共鳴吸収、539.5 eV および 542 eV のピークが σ^* 共鳴吸収によるものであることがはっきりと分かる。なお、 σ^* 共鳴の 2 つのピークは、539.5 eV のピークが (2 重項内殻 + σ^*)、542 eV のピークが (4 重項内殻 + σ^*) への励起に対応していることが、同時に行われた分子軌道理論に基づく計算により分かっている。このように (内殻 + σ^*) という捉え方ができるのは、 O_2 分子では価電子と内殻との交換反発が強いことによる。しかし、 σ^* との交換反発も無視できないため、 σ^* 共鳴吸収ピークの帰属はイオン化エネルギーの帰属 ($^4\Sigma^-$ の方が $^2\Sigma^-$ より低い) とは逆転している。

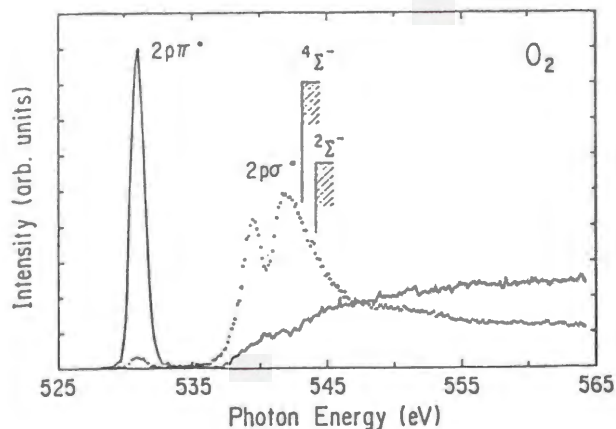


図 1.19 対称性分離分光法によって求められた O_2 分子の吸収スペクトル [55]
実線が π^* 的な対称性、点線が σ^* 的な対称性を持つ吸収を示す。

1.3 内殻励起および脱励起過程

物質がX線を吸収すると、内殻電子が励起され、内殻に空孔が生じる。この内殻空孔は上の準位の電子が遷移してくることによって埋められるが、この過程は余剰エネルギーの放出パターンにより大まかに以下の2種類に分類される。

- 余剰エネルギーに相当する光子を放出する輻射遷移 (radiative transition)
- 別の外殻電子を放出する Auger 遷移。この過程で放出される電子を Auger 電子と呼ぶ。電子を放出する遷移には、細かくは Coster-Kronig 遷移や super Coster-Kronig 遷移、shake-off など存在する [57] が、本論文ではそれらも全て含めた意味で Auger 遷移と呼ぶことにする。このような過程により、内殻に生じた空孔は、輻射遷移の場合は1つ、Auger 過程の場合は2つの外殻空孔へと緩和する。したがって、Auger 過程により緩和が起きると空孔の数は増加する。これらの過程を通じて外殻に生じた空孔もまた同様の過程により、さらに外殻へと緩和を繰り返してゆく。深いエネルギー準位に生じた空孔の緩和においては輻射遷移が、浅い準位の空孔の緩和においては Auger 過程が支配的であることが知られている [24]。図 1.20 に、K 殻に生じた空孔の緩和における輻射遷移と Auger 遷移の確率を示す。原子番

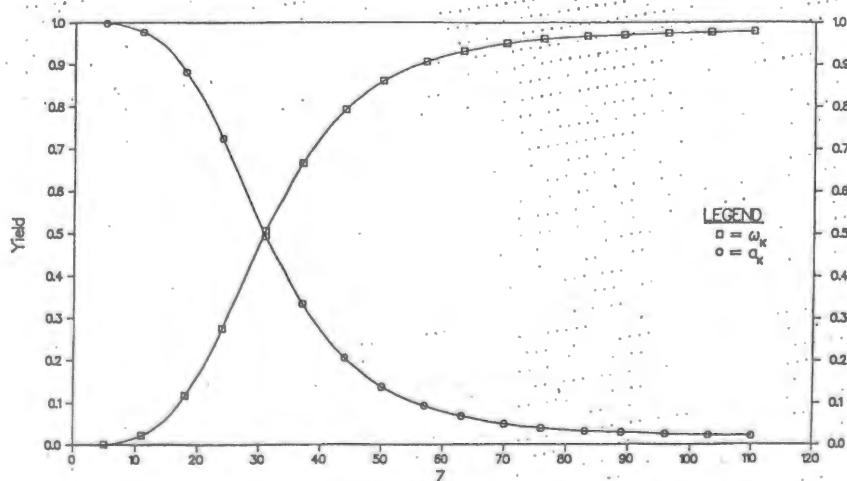


FIGURE 5. K shell fluorescence and Auger yields.

図 1.20 K 殻空孔の緩和における輻射遷移と Auger 遷移の確率 [58]
□が輻射遷移、○が Auger 遷移の確率を表す。

号の増加と共に、緩和過程が Auger 過程から輻射遷移に変化していくことが分かるが、セレンの K 殻は中間的な領域に属し、両者がほぼ等しい確率で起こることが分かる。これに対して、外殻へ移動した空孔の緩和では Auger 過程の確率が増加するため、外殻へと緩和していくに従って空孔はカスケード的に増加していく。このような現象を vacancy cascade という。vacancy cascade の結果、内殻励起された原子や分子、クラスターは、価電子軌道からも電子が抜けた非常に多価のイオンを生じる [58–60]。また、分子における内殻空孔の緩和過程においては、原子内 (intra-atomic) Auger 過程だけでなく原子間 (inter-atomic) Auger 過程も存在し [61]、イオンの脱離に寄与することが知られている [62]。

多価イオン分子を生成する方法は、内殻励起の他にも高強度のレーザー照射 [63–65]、高エネルギーのイオン [66–69] あるいは電子 [70] 衝突などがあるが、このような多価イオン分子はエネルギー的に不安定であり、クーロン反発力による分裂すなわちクーロン爆発 (Coulomb explosion) を起こすことが知られている。クーロン爆発によって放出されるイオンの質量分析を行った場合、ピークの分裂がよく見られるが、これはクーロン反発エネルギーが運動エネルギーに変換され、放出されるイオンが大きな初速度を持つためである。

上記のように、内殻励起された分子は、電子的な緩和 (vacancy cascade) により多価イオンを生成し、解離する。このような脱励起過程において、解離はすべて電子的な緩和が完了した後に起こるものと考えられていた。しかし、近年のシンクロトロン放射光の進歩により、軟 X 線領域において特定の内殻準位を励起し、その脱励起過程を調べる研究が精力的に行われ、事態は変化してきた [71]。

Morin と Nenner は 1986 年、入射 X 線のエネルギーを変化させて HBr 分子の光電子分光測定を行い、 σ^* 共鳴吸収後の脱励起過程において、Auger 過程よりも早く解離が起きることを初めて報告した [72]。図 1.21 に、HBr 分子の光電子スペクトルを示す。(a) に示したのが、共鳴吸収を起こさないエネルギーでの光電子スペクトルであり、各ピークは HBr の価電子軌道に対応している。これに対し、Br 3d 電子を最低非占有軌道 (LUMO) である $4p\sigma^*$ 軌道に励起するエネルギー (b) では、(a) には見られなかったピークが現れている。これらのピークは孤立 Br 原子の 3d 電子を $4p$ 軌道に励起したときに生じる Auger 電子のピーク位置に相当し、Br 3d \rightarrow $4p\sigma^*$ 共鳴励起後の脱励起過程は

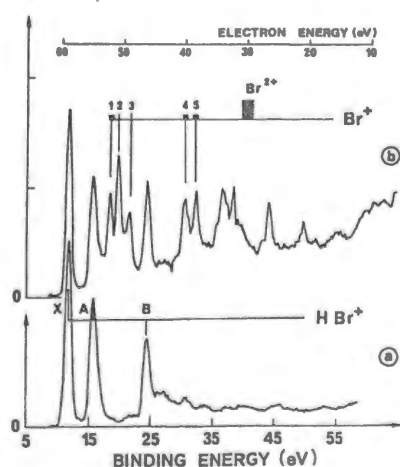


図 1.21 非共鳴吸収領域(下図)および σ^* 共鳴吸収領域(上図)での HBr の光電子スペクトル [72]

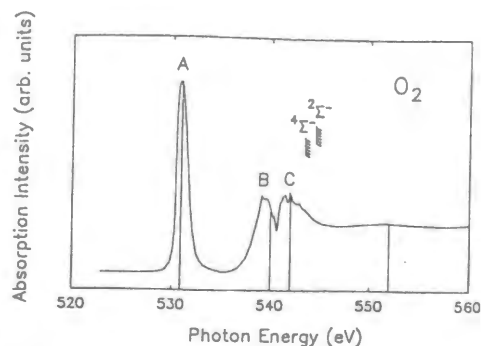
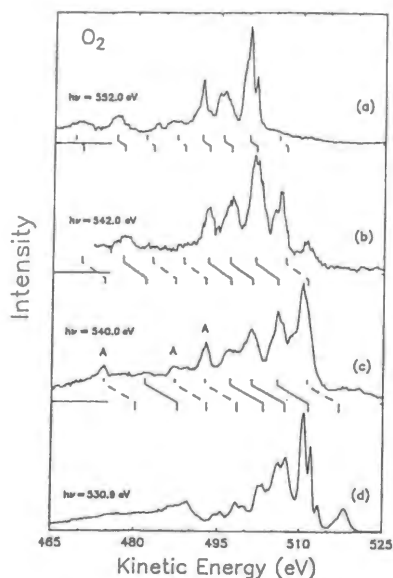


図 1.23 O₂ 分子の吸収スペクトルと比較した
図 1.22 のスペクトルを測定したエネルギー [76]

図 1.22 1s イオン化領域(a)、σ*共鳴吸収領域(b)、(c)
π*共鳴吸収領域(d)における O₂ 分子の Auger スペクトル [76]

1. $\text{HBr} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{Br}^*$
2. $\text{Br}^* \rightarrow \text{Br}^+ + \text{e}^-$

となっていることを示している。このように早い解離過程 (fast dissociation) およびそれに続く孤立原子の Auger 過程というように二段階の緩和過程と考えることができるのは、Br 3d 空孔の寿命 ($\sim 7 \times 10^{-15}$ [sec]) 程度に時間に、σ*共鳴励起状態の反発的なポテンシャルにより放出される H 原子が約 3Å 動き得ることによる。

Morin らの報告の後、HI [73]、HCl [74]、H₂S [74] のように H 原子を放出するものの他に、CH₃Br [73]、Cl₂ [74]、O₂ [75,76] のように H 原子の十数倍の質量をもつ原子からなる分子についても研究が行われ、やはり σ*共鳴吸収後に fast dissociation が起きることが分かった。さらに進んだ研究として、解離の中間状態での原子移動の観測も行われ [77-79]、ある特定原子種をねらって励起できるという特長を生かしてサイト選択的な結合切断 [80-82] など研究されている。

本研究で取り上げるセレンと同族の酸素分子 O₂ の fast dissociation [76,83] について、簡単に述べる。図 1.22 に、O 1s 電子を励起したときの Auger スペクトルを示す。図中のエネルギーは励起光のエネルギーであり、図 1.23 に示したように、(a) は通常の 1s イオン化領域、(b)、(c) は σ*共鳴のピーク、(d) は π*共鳴のピークに相当している。(c) の Auger スペクトルには、(a) の通常のイオン化領域での Auger スペクトルには見られない“特異な”ピーク (A の印) が見られている。このことは、σ*共鳴吸収後には“通常の”脱励起過程に加えて“特異な”過程が存在することを示している。さらにこの“特異な”ピークは内殻励起された酸素原子 O*(1s2s²2p⁵ ³P) の Auger スペクトルのピークと一致する。したがって、σ*共鳴吸収後に見られる“特異な”脱励起過程は、

1. $\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{O} + \text{O}^*$
2. $\text{O}^* \rightarrow \text{O}^+ + \text{e}^-$

という過程であると考えられる。これに対して π*共鳴吸収後の Auger スペクトルには“特異な”ピークは見られず、Auger 遷移による電子的な緩和の後で解離するという通常の脱励

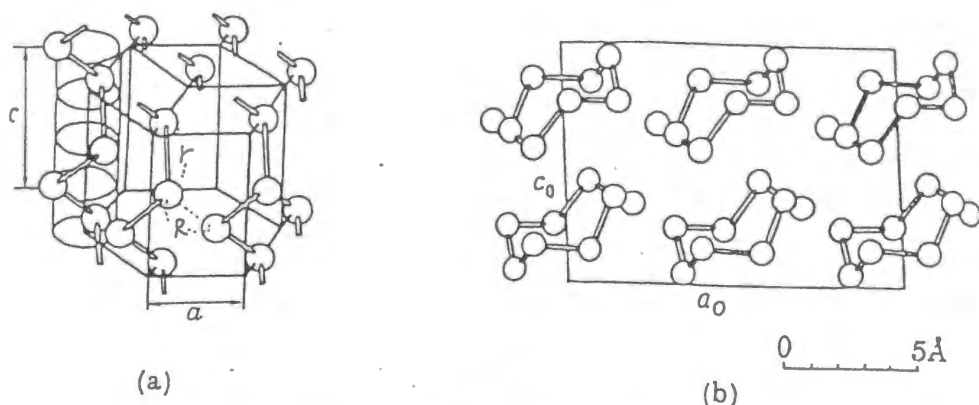


図 1.24 結晶セレンの構造 (a)trigonal 相 (b) β -monoclinic 相

起過程が起きているものと考えられる。

1.4 カルコゲン・クラスター

イオウ、セレン、テルル等のカルコゲン族は、 $(s)^2(p)^4$ の価電子構造を持ち、凝縮相では 2つの p 電子が共有結合を、残り 2つの p 電子が lone pair を形成することにより、2配位の鎖状もしくは環状の分子を形成し、それらを基本単位として結晶を構成する。例えばセレンでは、図 1.24(a) に示すように 3回らせん鎖構造の並んだ trigonal 相の他に、図 1.24(b) のように 王冠型 8員環からなる monoclinic 相も準安定相として存在することが分かっている。このように、カルコゲンには多くの同素体が存在することが知られており、液相や気相においては、さらに様々な構造を持つことが期待される。また、カルコゲンは構造と電子状態が密接な関わりを持つ系としても知られており、臨界点近傍を含む広い温度、圧力領域で構造や物性に関する研究が行われてきた [84]。さらにゼオライト空洞中などに孤立させて分子間相互作用を取り除いたセレンでは、原子間距離など構造の変化 [85, 86] の他に、光誘起現象 [87, 88] など興味深い現象も見られている。

自由空間中で完全に孤立したカルコゲンクラスターの研究は、平衡蒸気中に存在するクラスターに関するものから始まった。Berkowitz らは、平衡蒸気中のイオウクラスター [89, 90] では 8原子クラスターが、セレンクラスター [91] では 5原子および 6原子クラスターが最も多く存在し、安定であることを示した。また Se_2 については、光電子分光も行われている [92]。

その後、ガス中凝集法を用いてより大きなクラスターを作成する研究が行われた。それによればイオウのクラスターでは、安定なサイズである魔法数が 8 の倍数になっており [93]、凝縮系でも安定な 8員環クラスターが積み重なった構造をしていると考えられている。それに対して、セレンクラスターでは図 1.25a にあるように 6原子から 7原子の周期で安定なサイズが存在しており [94–96]、6-7原子クラスターが積み重なっていると考えられる。このことは蒸気中で 5-7原子クラスターが安定であることと矛盾しない結果である。このように、安定なサイズから、ある程度構造に関する推測を行うことができる。なお、テルルのクラスターについては、図 1.25b のように、魔法数がはっきりしていないという結果が

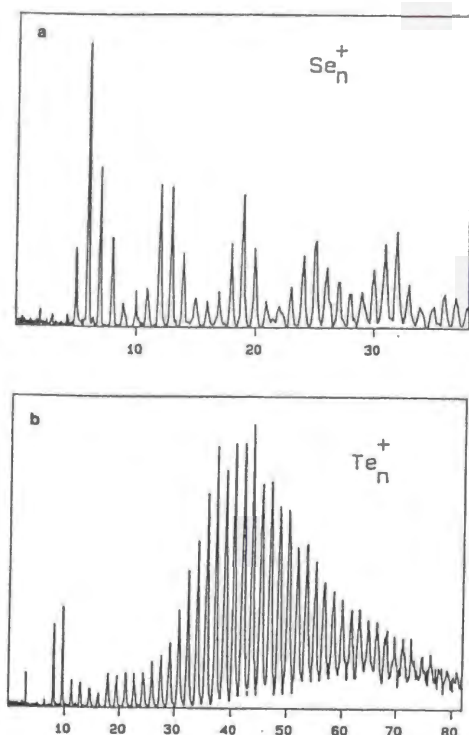


図 1.25 ガス中凝集法により作成したセレンクラスター(上図)、およびテルルクラスター(下図)の質量スペクトル[94]
横軸は原子数 n

得られている [94]。

クラスターの解離過程についても研究が行われている。Arnold らは、ガス中凝集法により作成したイオウクラスターに電子衝撃によりエネルギーを与え、質量スペクトルの変化から解離の様子を調べた [97]。その結果、イオン化エネルギーに比較的近い (誤差約 $\pm 5\text{eV}$ 程度) ような低エネルギーでも解離が起きているという結論を得た。

これに対して Nagaya らは超音速ジェット法によりイオウクラスターおよびセレンクラスターを作成し [98,99]、電子衝撃によりエネルギーを与えて解離の様子を調べた [100]。その結果、イオウクラスターでは中性二量体 S_2 の放出により解離過程が説明されること、セレンクラスターでは大きなエネルギーを与えると中性二量体 Se_2 に加えて二量体イオン Se_2^+ の放出が起きることが分かった。さらに、イオン化エネルギーより $2\text{--}3\text{eV}$ 高い程度のエネルギー領域では、解離の効果は小さいと考えて良いという結果も得られた。

最近、サイズ選別したセレンクラスターに対して、光によってエネルギーを与えたときの解離過程の研究が報告された [101]。それによれば、10原子以下からなるクラスターの解離は主に中性二量体 Se_2 の放出によって起こり、14原子以上からなるクラスターの解離は Se_6 、 Se_7 、 Se_8 の放出によって起こるという結果が得られている。

セレンクラスターの構造については、理論による研究も行われている。Hohl らは、Car-Parrinello 法を用いてセレンクラスターの第一原理分子動力学法によるシミュレーションを行っている [102]。その結果得られたセレンクラスターの基底状態の構造を図 1.26 に示す。 Se_5 より大きいクラスターは環状構造をなし、構造に偶奇性が現れる。すなわち、 N 原子から成るクラスター Se_N は、 N が奇数のとき C_s 、 N が偶数のとき D_{Nd} の対称性を持つ。また、 N が奇数のときは二面角が 0° になる部分があるのに対して、 N が偶数の場合にはそのような部分は存在しない。この構造の偶奇性は電子状態にも反映され、 N が奇数の場合には最高被占有軌道 (HOMO) は π^* 的になり、 N が偶数の場合には HOMO は lone pair 的になることが、井川による半経験的分子軌道計算から分かっている。

Becker らは、超音速ジェット法により自由空間中に作成したセレンクラスターの電子状

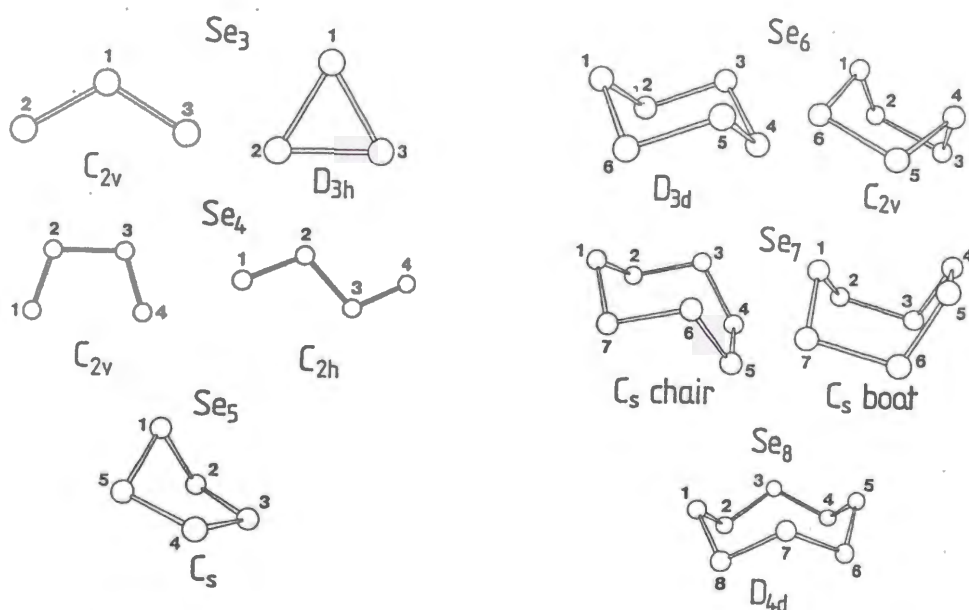


図 1.26 Car-Parrinello 法により得られたセレンクラスターの安定な構造 [102]

態を、光イオン化・光電子・光イオン・三重コインシデンス法を用いて光電子分光により測定した [18,19]。彼らは、 N_2 フラッシュランプ光 (10.0eV) を用いて中性クラスターを光イオン化し、生じた光電子のエネルギーおよびイオンの質量を、同期させて測定している。この方法により、中性クラスターの光電子スペクトルをサイズ選別した形で得ることが可能になる。図 1.27 に、 Se_2 および Se_5 、 Se_6 、 Se_7 、 Se_8 の光電子スペクトルを示す。スペクトルには明らかな偶奇性が見られる。すなわち、奇数原子からなるセレンクラスターでは binding energy の小さい領域にピークが存在し、偶数原子からなるクラスターではそれが見られない。図の右側に並べて示してあるのが、井川による被占有軌道の計算値であり、図中に示した構造から計算された電子状態がスペクトルを良く再現している。これは、セレンクラスターにおける構造と電子状態の密接な関わりを利用して、間接的に構造に関する情報を得たと考えることもできる。なお、奇数原子からなるクラスターでは lone pair 軌道が π 的な軌道と π^* 的な軌道に分裂するため、光電子スペクトルの binding energy の小さい領域にピークが見られ、HOMO が lone pair 的な軌道である偶数原子クラスターよりもイオン化エネルギーが小さくなっている。Becker らは、 Se_{25} までのさらに大きなサイズのセレンクラスターに対しても同様の測定を行い [20]、サイズが大きくなると光電子スペクトルはアモルファスセレンの光電子スペクトルへと近づいていくという結果を得ている。

イオウ分子 S_2 、セレン分子 Se_2 については吸収スペクトルの測定も行われている。 S_2 のイオウ K 吸収端付近での吸収スペクトル [103] を図 1.28 に示す。大きな第 1 ピークと小さな第 2 ピークからなる質の良いスペクトルが得られていることが分かる。図中に示されてい

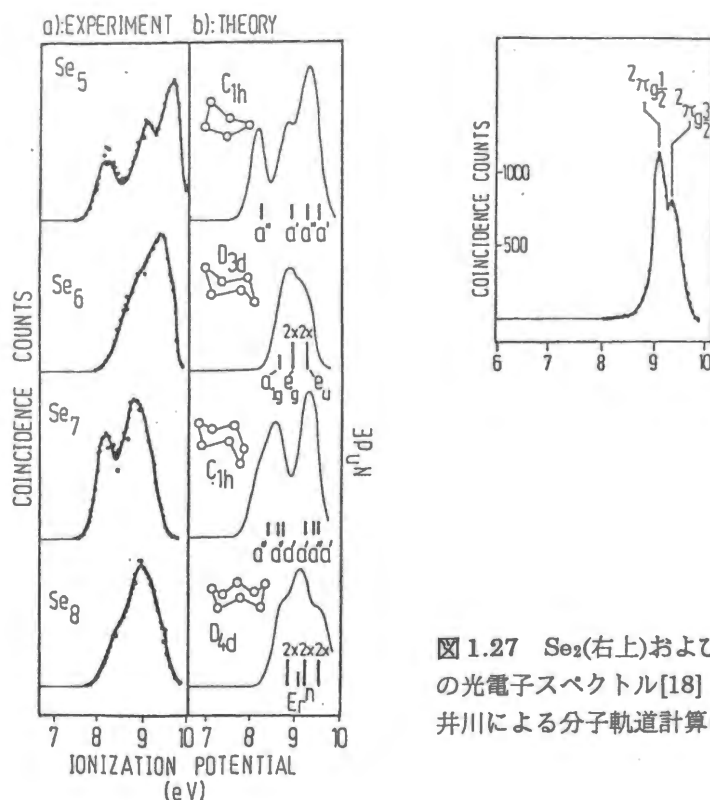


図 1.27 Se_2 (右上)および Se_5 、 Se_6 、 Se_7 、 Se_8 の光電子スペクトル[18] 各スペクトルの右側に井川による分子軌道計算の結果が示されている。

るように、Durandらは第1ピークを π^* 共鳴吸収、第2ピークを σ^* 共鳴吸収に帰属させており、この帰属から $1s$ イオン化エネルギーに対する σ^* 共鳴吸収のエネルギーを -1.8eV と見積もっている。しかしこの値は、図 1.18 に示したような、軽元素で測定されてきたデータとは良く合っているとは言えず、帰属についても疑問が残る。 Se_2 の吸収スペクトルは $3d$ 領域 (50eV - 100eV) で測定された [104]。得られた吸収スペクトルを図 1.29 に、スペクトル中の構造の帰属を表 1.1 に示す。これによると、 $3d \rightarrow \sigma^*$ の共鳴吸収が起こっていないことが分かるが、その原因は分かっていない。このように、イオウやセレン分子の吸収スペクトルは、測定されてはいるものの理解されているとは言えず、より詳しい測定や考察が必要であると思われる。特にセレンに関しては、価電子軌道と重なるの少ない K 殻の吸収端付近での測定を行うことが重要であると考えられる。

なお、最近 Teodorescuらによって、 S_8 を主成分とするイオウクラスターについて、 $\text{S } 2p$ イオン化後の脱励起過程の研究が行われた [105, 106]。イオウクラスターは $2p$ イオン化後、Auger 過程により 2 価イオンになって解離するが、彼らは光電子・光イオン・光イオン・コインシデンス測定を用いて、解離により生じる 2 つのイオンの種類および初期運動エネルギーを調べた。その結果、解離は多段階にわたって起こる複雑な過程であることが分かっている。

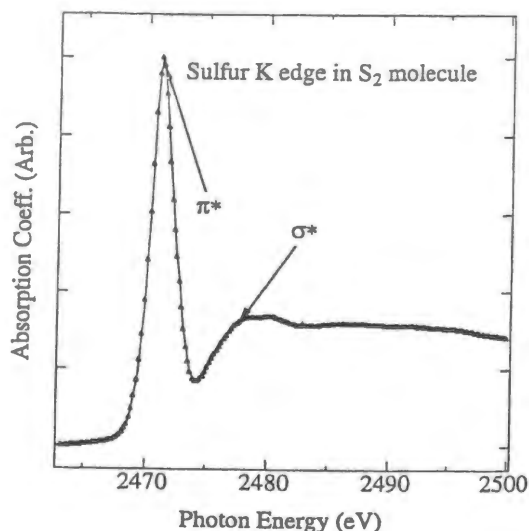


図 1.28 S_2 分子の K 吸収端近傍における吸収スペクトル[103]

1.5 本研究の位置づけ

本研究では、自由空間中に作成したセレンクラスタービームに対してセレン K 吸収端近傍において X 線吸収分光測定、具体的には、X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルおよび光電子・光イオン・コインシデンス (PEPICO) スペクトルの測定を行う。

構造と電子状態が密接な関わりを持つセレンのクラスターは、サイズによって様々な構造をとり、物性が変化することが知られている。このようなセレンクラスターに対して XANES 測定を行うことにより、構造や電子状態、およびそのサイズ依存性についての研究を行う。セレンクラスターについては、光電子分光により被占有軌道に関する研究は行われているが、非占有軌道についての測定はほとんどなされておらず、確立したデータは存在しない。したがって、非占有軌道に関する情報が得られる本研究は、光電子分光法と補完的な研究になりうると期待できる。自由空間中に作成した共有結合クラスターに対する XAFS 測定はこれまでほとんど行われたことがなく、硬 X 線領域では皆無であるため、様々な系に対して応用できる測定法の開発という側面も持つ。

一方、PEPICO 測定を用いて、X 線吸収後に検出されるイオン種を分析し、内殻励起されたセレンクラスターの脱励起過程の研究を行う。これまでに研究されてきた主として軽元素からなる分子とは異なり、セレンは $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2(4p)^4$ という内殻電子構造を持つため、非常に深い準位を励起することができる。このように深い内殻を励起されたセレンクラスターがどのような過程で脱励起するのか、さらに脱励起過程は励起状態によってどのように変化するのかを調べる。また、大きな質量を持つセレンのクラスターにおいても fast dissociation もしくは関連した現象が見られるかどうかにも興味ある問題である。

本論文では、まず Chapter 2 で実験方法について述べた上で、Chapter 3 で XANES 測定の結果を示し、XANES スペクトルにサイズ依存性が見られ、それが共鳴吸収によると考えられることについて述べる。Chapter 4 は本論文の中核的な部分であり、ここで PEPICO スペクトルを示し、X 線を吸収したクラスターは 1 原子からなる多価イオンとして検出さ

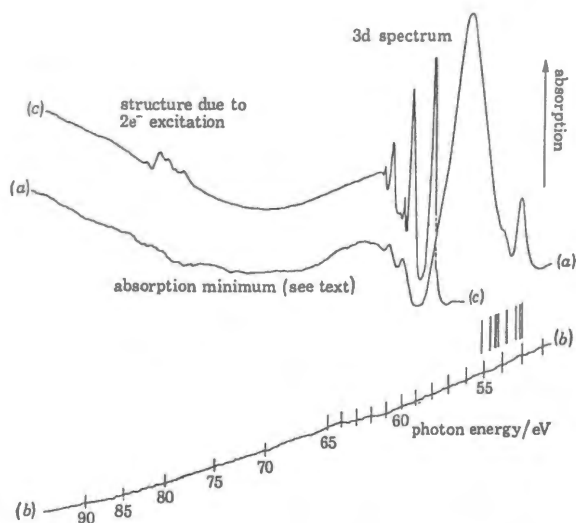


図 1.29 Se₂ 分子の 3d 吸収領域における吸収スペクトル[104]

TABLE 3. DISCRETE STRUCTURE IN THE MOLECULAR Se ABSORPTION SPECTRUM

observed wavelength (peak absorption)	estimated width (Å)	relative intensity	E/eV	Identification	n*
233.34	± 1.1	7	53.13	(3d) ⁻¹ (4pπ _g) ³	—
229.65	± 1.0	6	53.99	(3d) ⁻¹ (4pπ _g) ³	—
221.28	± 5.2	16	56.03	(3d) ⁻¹ (4pπ _g) ³	1.53
206.80	± 1.3	7	59.95	3d → 5p	2.67
203.87	± 1.3	7	60.81	3d → 6p	3.60

Note the accuracy of the observed peaks in absorption is limited to approximately one tenth of their estimated widths (the instrumental resolution being much superior to this number). The calculation of n* assumes a series limit at 61.86 eV.

表 1.1 図 1.29 中の構造に関する帰属[104]

れていることを述べる。共鳴吸収領域以外では PEPICO スペクトルのエネルギー依存性は小さく、脱励起過程が簡単なモデルで理解できることを示す。さらに、共鳴吸収領域では PEPICO スペクトルに顕著なエネルギー依存性が見られることを示し、XANES スペクトルの解釈と併せて励起状態についてのより詳しい考察を行う。また、共鳴吸収後の脱励起過程についても、軽元素分子との比較などから考察を加える。Chapter 5 では、共鳴領域以外では PEPICO スペクトルがエネルギーに依存しないことを利用して、PEPICO 測定を用いた新しいサイズ選別 EXAFS 測定の可能性について述べ、Chapter 6 で全体のまとめを行う。

Chapter 2

実験方法

2.1 測定原理

2.1.1 XANES

X線吸収スペクトルを測定する場合、通常は透過法と呼ばれる測定法が用いられる。すなわち、入射X線強度 I_0 および透過X線強度 I をそれぞれ測定し、吸収係数 $\alpha = \mu t$ (t は試料の厚み) を

$$\mu t = -\log(I/I_0) \quad (2.1)$$

により求める方法である。透過法は測定が簡便である等の利点を持つが、本研究におけるクラスタービームのように非常に希薄な試料に対しては用いることができない。なぜなら吸収係数が非常に小さいため $I \sim I_0$ となり、式 (2.1) の右辺すなわち $(\log I_0 - \log I)$ の誤差が非常に大きくなってしまうためである。

吸収が非常に小さい試料の吸収係数を精度良く測定するためには、吸収が起きたときのみ生じるような信号を得ることが望ましい。我々は、自由空間中に作成したセレンクラスターの吸収スペクトルを測定するために、全イオン収量 (TIY = Total Ion Yield) 法を用いた。

X線吸収によりクラスターは電子を放出してイオン化する。このイオンを検出することによりX線の吸収量を測定する方法が TIY 法である。すなわち入射X線強度を I_0 、イオン収量を I_{TIY} としたとき、吸収係数 α は、

$$\alpha = I_{\text{TIY}}/I_0 \quad (2.2)$$

により求めることができる。TIY 法は、X線吸収が起きたときのみ生じるイオンを検出するために吸収の小さいクラスタービームに対しても測定が行える。それに加えて、イオンは自由空間中にあるクラスターからのみ生じ、壁面等の付着物からは生じにくいいため、バックグラウンドが非常に小さいという利点もある。我々の実験においてバックグラウンドの測定は、クラスター源を加熱してクラスタービームを出す前、およびクラスタービームに

対する測定終了後にクラスター源の温度を下げた後の両方に行っており、TIY 法においてはバックグラウンドが小さいことを実際に確かめている。これについては 3.1.1 で示す。

原理的には X 線吸収イオン化に伴って生じる電子の収量からも X 線の吸収量が測定できるはずである。このような方法は全電子収量 (TEY = Total Electron Yield) 法と呼ばれ、感度が高く、表面敏感な測定法として知られている。我々も TIY 法と同時に TEY 法によってもスペクトルを測定している。しかしイオンと異なり、電子は壁面の付着したセレンなどの X 線吸収によっても生じるため、バックグラウンドが大きくなる。実際、セレンの吸収端に相当するジャンプも観測されてしまうため、議論に用いることはできない。

2.1.2 PEPICO

X 線を吸収したクラスターがどのようなイオンとして検出されるのかを調べるためには、イオンの質量 (厳密には、質量電荷比) 分析を行えばよい。我々は PEPICO 法を用いて、飛行時間型質量分析の原理により、生成されるイオン種の分析を行った。クラスターの X 線吸収により生じた電子およびイオンは、定電場によりそれぞれ逆の方向に加速され、検出される。装置について具体的には 2.2.4 で述べるが、電子の質量はイオンに比べて非常に小さいため、電子の飛行時間はイオンの飛行時間に比べて十分に小さくなる。したがって、電子を検出してからイオンを検出するまでの時間を測定すれば、その時間はイオンの飛行時間に等しいと考えることができ、検出されたイオンの種類を調べることができる。

飛行時間型質量分析は PEPICO 法以外でも実現することは可能である。例えば 1.2 でも紹介したように、Möller らのグループではシンクロトロン放射光のバンチ間隔による時間的な構造を利用して、飛行時間測定を行っている。しかし、この方法を用いるためにはイオンの飛行時間を非常に短くする必要があり、実験装置の開発に困難が伴う。また別の方法として、イオンの引込をパルス的に行えば、引込パルスからイオン検出までの時間を測定することにより、飛行時間が分かるはずである。この方法の問題点としては、分解能を得るためにはイオン引込パルスの時間幅を狭くする必要があり、それに比例して信号強度が減少することにある。本研究では、装置の開発が比較的容易で、信号強度を稼ぐことのできる PEPICO 法によって、生成されるイオン種の分析を行った。

PEPICO 法による測定の問題点としては、false coincidence が挙げられる。PEPICO 法により飛行時間が測定できるためには、検出する電子とイオンが同じクラスターから生じた (同一事象に起因する) ものである必要がある。同一事象に起因しない信号間の見かけのコインシデンスを false coincidence と呼ぶが、このような信号間には時間的な相関がないためにランダムに分布し、構造のないバックグラウンドとなる [107]。本来のコインシデンス信号は、それぞれのイオンの飛行時間に相当する位置にピークをなすので、false coincidence と区別することが可能である。なお、このような false coincidence は電子やイオンが非常に多く生じるような条件下では深刻な問題となりうるが、4.1.1.a で示すように、本研究においてはほとんど観測されておらず問題にはならない。

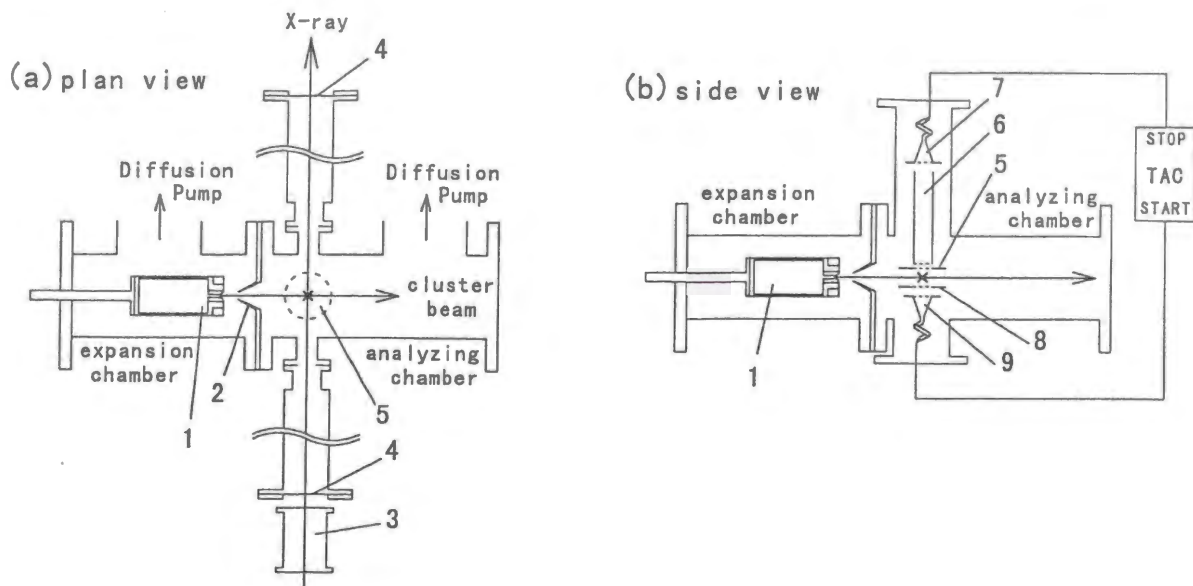


図 2.1 クラスター作成・分析装置の概略図 (a)平面図 (b)側面図

図中の番号はそれぞれ、(1)クラスター源、(2)スキマー、(3)イオンチェンバー、(4)カプトン窓
(5)イオン引込電極、(6)飛行管、(7)イオン用検出器、(8)電子引込電極、(9)電子用検出器 を表す。

2.2 実験装置

2.2.1 概要

実験は、クラスター作成・分析装置を、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 物質構造科学研究所放射光実験施設 (Photon Factory) の実験ステーション BL-12C に持ち込んでおこなった。

クラスター作成・分析装置の概略図を 図 2.1 に示す。クラスター作成・分析装置は、生成室 (expansion chamber) と分析室 (analyzing chamber) からなり、それぞれが 4inch の油拡散ポンプで真空排気されている。中性のクラスタービームは、生成室にあるクラスター源から試料蒸気を真空中に噴出させる超音速ジェット法により生成される。生成されたクラスタービームは、スキマーを通して分析室へと導かれ、図中の×で示される X 線吸収領域に到達する。

X 線は、入射光子数計測用のイオンチェンバーを通過した後、カプトンの窓を通過してクラスター作成・分析装置内部へと導かれる。図からも分かるように、カプトン窓は X 線吸収領域から離して取り付けられており、その距離は約 380[mm] である。これにより、セレンがカプトン窓に付着すること、および付着したセレンからの信号を検出することを防ぐことができる。X 線吸収領域に導かれた X 線ビームは、水平面内においてクラスタービームと直角に交差する。

X 線を吸収したクラスターはイオン化されて電子とイオンを生じ、X 線吸収領域に印加された定電場により、電子は鉛直下方へ、イオンは鉛直上方へと引き込まれる。下方へ引き込まれた電子は直ちに電子用検出器により検出される。これに対して上方へ引き込まれ

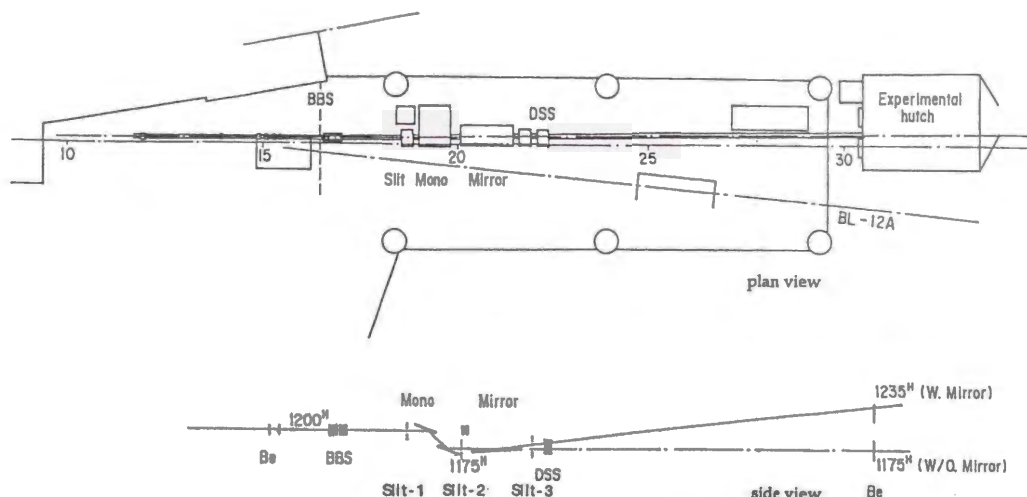


Fig. 1 Schematic drawing of beamline 12C. The white X-rays are monochromatized by a double crystal monochromator, then focused by a Rh coated bent cylindrical mirror. Here the focusing condition is 2 to 1. For X-rays above 23 keV, the mirror removes; without focusing.

図 2.2 実験ステーション BL-12C の光学系の概略図[108]

たイオンは飛行管を通った後に検出器に到達する。

吸収スペクトル (XANES) の測定に用いた TIY 法では、TIY はイオン検出器で検出された信号をカウントすることにより得られる。同様に、TEY は電子検出器で検出された信号をカウントすることにより得られる。一方、PEPICO スペクトルは電子検出からイオン検出までの時間を測定することによって得ることができる。

2.2.2 シンクロトロン放射光

実験ステーション BL-12C [108, 109] において得られる放射光について簡単に述べる。図 2.2 [108] に示すように、BL-12C は蓄積リング中の偏向電磁石によって得られる光子を二結晶モノクロメータを用いて分光し、Rh でコーティングした湾曲円筒面ミラーによって集光している。我々の測定時には蓄積リングは multi bunch モードで運転されており、得られる放射光はほぼ連続光と考えることができる。モノクロメータには Si(111) を用いた。このとき、X 線のエネルギー $h\nu$ [eV] は、波長 λ と Si(111) の格子間隔 $d = 3.13551[\text{\AA}]$ の関係式 $\lambda = 2d\sin\theta$ を用いて、

$$h\nu = \frac{1.98 \times 10^3}{\sin \theta} \quad (2.3)$$

と書ける。ここで θ [rad] はモノクロメータの角度である。

モノクロメータ及びミラーを通った X 線は実験ステーションに導かれ、スリット、イオンチェンバーを通過した後、カプトン窓を通して真空容器内の X 線吸収領域に到達する。X 線の光子数測定用のイオンチェンバーの検出用ガスには、窒素ガス (100%) を用いた。イオンチェンバーの出力は、A/V アンプ (電流/電圧変換)、VF コンバータ (電圧/周波数変換)、

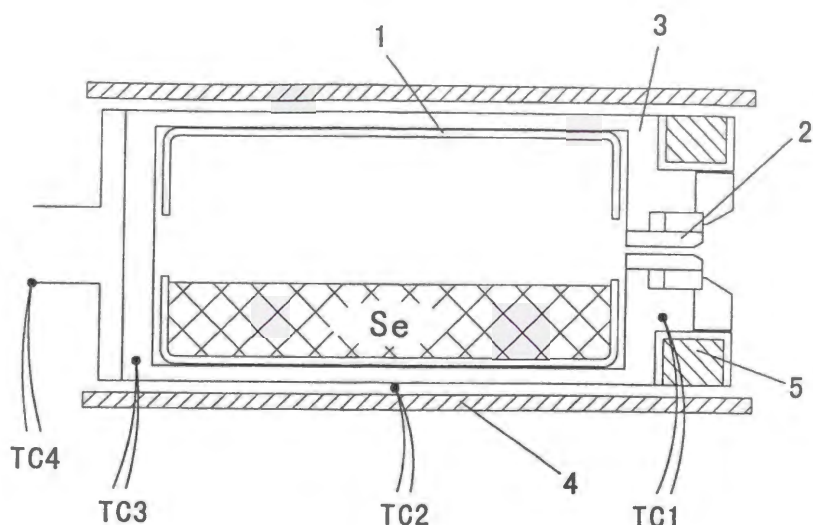


図 2.3 クラスター源の概略図

図中の番号はそれぞれ、(1)石英ガラス製試料溜、(2)アルミナ管ノズル、(3)ステンレス容器、(4)試料溜ヒーター、(5)ノズルヒーター を表す。

スケアラを通してカウント数として記録される。このカウント数と光子数との換算については、Appendix A に示した。我々が測定を行った際、X線吸収領域におけるX線ビームの断面は約 5mm(横)×2mm(縦) であり、そこに含まれる光子数は、約 6×10^{10} [photons/sec] であった。

2.2.3 クラスタービームの生成

クラスタービームの生成は加熱・蒸発させたセレン蒸気をノズルから真空中に噴出させる、超音速ジェット法により行っている。図 2.3 にクラスター源の断面図を示す。クラスター源は、試料溜とノズルから成り、それぞれが腐食に強いステンレス SUS316 製の容器に取り付けられている。試料溜は石英ガラスで製作されており、加熱したセレンとステンレスが接触して反応するのを防いでいる。試料は純度 99.999% の粒状セレン(ナカライテスク社)を溶融させてインゴットを作成し、試料溜後部より導入する。試料導入後はクラスター源後部は密閉され、真空中でクラスター源を加熱して試料を蒸発させたときに、蒸気自身の圧力によりノズルからセレンが噴出するようになっている。ノズルにはパイロット・プレシジョン社製のアルミナ管 (Al_2O_3 99.6% 以上) を用い、これをステンレス製クラスター源容器に自作の金ガasketにより、周囲からの漏れが無いように固定している。ノズルの直進性については、ノズル取り付けたクラスター源を鉛直下向きに固定し、試料溜内部に入れた水を圧力をかけて噴出させることにより検査する。実験に用いたノズルの偏向は 0.6° 程度以下である。これは、クラスター源先端から出たクラスタービームがX線吸収領域に到達するときに、1[mm] ずれる程度の偏向である。

図 2.3 に示したように、クラスター源は試料溜ヒーターとノズルヒーターにより加熱される。温度のモニターはアルメル・クロメル熱電対 (type K) によって、図中にあるように

ノズル付近 (TC1)、試料溜 (TC2)、試料溜後部 (TC3)、クラスター源後部パイプ (TC4) の4ヶ所で行われている。生成されるクラスターのサイズは、試料蒸気の圧力が高くノズル温度が低いほど大きくなることが分かっている [99]。しかしノズル温度が試料溜温度より低くなると、クラスタービームが不安定になり定常的な強度およびサイズ分布が得られないので、ノズルヒーターによりノズル温度を試料溜温度より高く保つ必要がある。ノズルヒーターはグラスウールチューブ¹により絶縁したニクロム線 ($\phi 0.6[\text{mm}]$) を SUS316 製のボビンに巻き付けた形状で抵抗値は 約 $7[\Omega]$ 、試料溜ヒーターはアルミナ管により絶縁したニクロム線 ($\phi 0.6[\text{mm}]$) を折り曲げて製作し、抵抗値は 約 $22[\Omega]$ である。

クラスター源の加熱は、ノズルヒーターに一定の電流を流した状態で、試料溜ヒーターに流す電流を温度コントローラーによって制御することにより行った。試料溜温度 (TC2) を一定に保つことにより、結果的にノズル温度 (TC1) も一定に保たれる。

超音速ジェット法により自由空間中にセレンクラスターを作成する場合には、ノズルの形状を選択し、ノズルおよび試料溜の温度を変えることで、クラスタービーム中のサイズ分布をコントロールできる [99]。測定は XANES、PEPICO 共に以下の二種類の条件下で生成したクラスタービームに対して行った。

条件 (A) ノズル用アルミナ管は内径 $0.398 \pm 0.002 \text{mm}$ 、外径 $1.051 \pm 0.006 \text{mm}$ 、長さ 10mm 、両端面を軸と垂直に研磨したものを使用。ノズル温度 $570 \pm 2^\circ\text{C}$ 、試料溜温度 $497 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

条件 (B) ノズル用アルミナ管は内径 $1.004 \pm 0.002 \text{mm}$ 、外径 $1.577 \pm 0.003 \text{mm}$ 、長さ 10mm 、ビームが噴出する方の面を開き角 60° のコーン状に加工したものを使用。ノズル温度 $361 \pm 1^\circ\text{C}$ 、試料溜温度 $347 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

ヒーターに電流を流してクラスター源を加熱したとき、クラスター源から陽イオンが生じることがある。イオンの生じる具体的な原因は不明だが、このようなイオンはヒーターの電位が真空容器等のアース電位に対してマイナスの時には生じないことが分かっている。そこでイオンの発生を抑えるため、クラスター源の加熱の際には、ヒーターに直流電流を流し、高電位側が $-30[\text{V}]$ になるようにヒーターにバイアス電圧を印加した。

このような条件下で生成されたクラスタービームは、ノズルから約 10mm 下流に設置された穴径 1mm のスキマーを通過して分析室へと導かれ、X線吸収領域に到達する。セレンが付着して詰まるのを防ぐため、スキマーもニクロム線ヒーターにより加熱されている。スキマーの温度も熱電対によってモニターされており、温度コントローラーによりセレンの融点 (220°C) よりも高い 約 250°C に保たれている。なお、スキマーのヒーターもクラスター源のヒーターと同様、イオンの放出を抑えるために直流電流を流し、 $-30[\text{V}]$ のバイアスがかけられている。

X線吸収領域におけるクラスタービームの密度は、クラスタービームを理想気体と近似すると見積もることができる [110]。計算の詳細は Appendix B で述べるが、見積もられたクラスタービームの密度は、条件 (A) では約 $2 \times 10^{11} [\text{clusters}/\text{cm}^3]$ 、条件 (B) では約 $3 \times 10^{10} [\text{clusters}/\text{cm}^3]$ である。また、各条件下でのクラスタービームは、予め電子衝撃イオ

¹シリグラスチューブ $\phi 1.0[\text{mm}]$: 日本無機株式会社製 BS-1

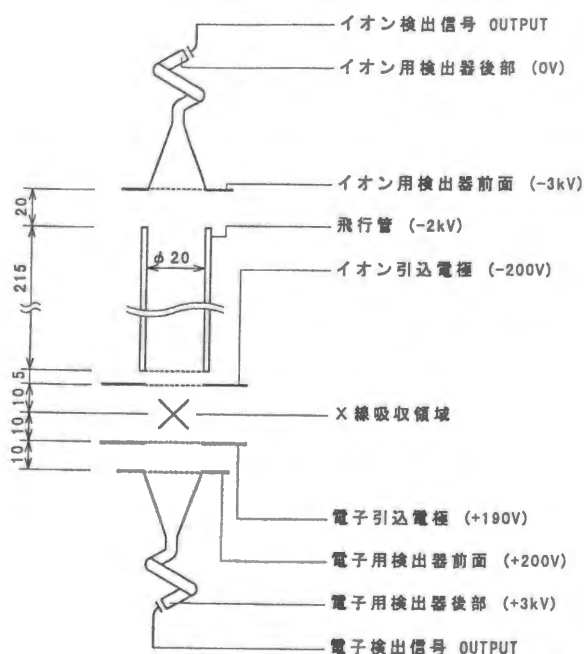


図 2.4 電子検出系およびイオン検出系の概略図。電極間の距離(単位は mm)や印加した電圧も示した。

ン化による質量分析を行い、クラスターのサイズ分布を調べている。これについては 2.3.1 で述べる。

2.2.4 光電子検出系および光イオン検出系

光電子検出系および光イオン検出系の概略図を図 2.4 に示す。クラスターの X 線吸収により生じた電子は、電子引込電極とイオン引込電極の間の X 線吸収領域にかけられた定電場により、電子検出用検出器の方向へと引き込まれ、直ちに検出される。電子引込電極の電位は +190[V]、イオン引込電極の電位は -200[V] で、電極間隔が 200[mm] なので、電場の強さは 1950[V/m] となる。検出器には Galileo 社のチャンネルトロン (Channeltron 4823G) を用いた。チャンネルトロン前面は +200[V] の電圧が印加されており、引き込まれた電子を収束させるようになっている。さらにチャンネルトロンは後部に 約+3[kV] の電圧が印加されているため、検出面に衝突した電子は二次電子の放出を繰り返して増幅され、高さ 約 1[V] のパルス信号として取り出される。

一方、X 線吸収により生じたイオンは定電場で飛行管へ引き込まれる。飛行管に印加された高電圧 (-2kV) によりイオンはさらに加速されて飛行管中に入り、電場のない飛行管の内部では等速で飛行してイオン検出用検出器に到着する。イオン用検出器にも、電子用と同じチャンネルトロン (Channeltron 4823G) を用いた。チャンネルトロン前面は -3[kV] に、後部は 0[V] に保たれているため、イオンは検出面に収束されて衝突し、二次電子放出により増幅されてパルス信号として取り出される。

光イオン検出系は、電子引込電極まで含めて、Wiley-McLaren タイプの飛行時間型質量

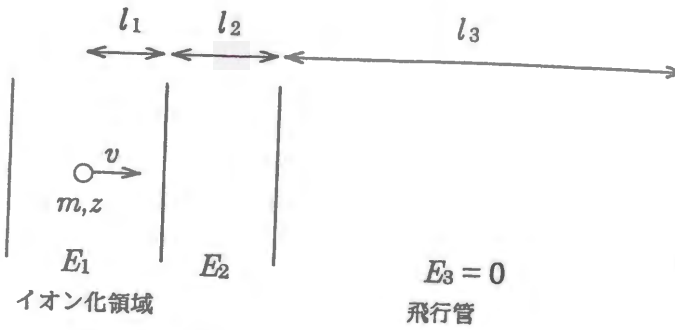


図 2.5 飛行時間型質量分析器の概念図

分析器 [111] を構成している。Wiley-McLaren タイプの飛行時間型質量分析器の概念図を図 2.5 に示す。検出器方向に初速度 v をもつイオン（質量 m 、価数 z ）の飛行時間 t_f は、次のように表される。

$$t_f = -\frac{v}{a_1} + \left(\frac{1}{a_1} - \frac{1}{a_2}\right) \sqrt{v^2 + 2a_1 l_1} + \frac{\sqrt{v^2 + 2a_1 l_1 + 2a_2 l_2}}{a_2} + \frac{l_3}{\sqrt{v^2 + 2a_1 l_1 + 2a_2 l_2}} \quad (2.4)$$

ただしここで、 l_i は i 番目の加速領域の長さを表す。また、各領域での加速度 a_i は電場 E_i を用いて $a_i = zeE_i/m$ と書くことができる。初速度 v が小さく、飛行管の長さ l_3 が l_1 、 l_2 に比べて十分長ければ、 t_f は飛行管中を通るのに要する時間として近似することができるので、ポテンシャルエネルギーと飛行管内部での運動エネルギーについての関係式

$$zeU = \frac{1}{2}mv_f^2 = \frac{1}{2}m \left(\frac{L_{\text{eff}}}{t_f} \right)^2 \quad (2.5)$$

を t_f について解いて、

$$t_f = L_{\text{eff}} \times \left(\frac{1}{2eU} \frac{m}{z} \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

が得られる。ここで、 U は飛行管の電圧、 L_{eff} は実効的な飛行管の長さ、 v_f は飛行管中を飛ぶイオンの速度である。式 (2.6) を用いて、スペクトル中のピークをイオンの価数/質量比 (m/z) にアサインすることができ、生成されたイオン種を分析することができる。

2.2.5 計測用エレクトロニクス

図 2.6 は測定の流れを示すブロックダイアグラムである。信号の流れは大きく 3 通りに分けられる。すなわち、X 線光子数に関する信号、電子検出に関する信号、イオン検出に関する信号である。

X 線光子数に関する信号はイオンチェンバーから得られ、電流/電圧変換アンプにより電圧信号に変換された後、電圧/周波数コンバータを介して XAFS 測定用スケーラ (ORTEC 974 の ch1) により計数される。イオンチェンバーおよび電流/電圧変換アンプ、電圧/周波数コンバータ、スケーラは、実験ステーション BL-12C 付属の機器を用いている。

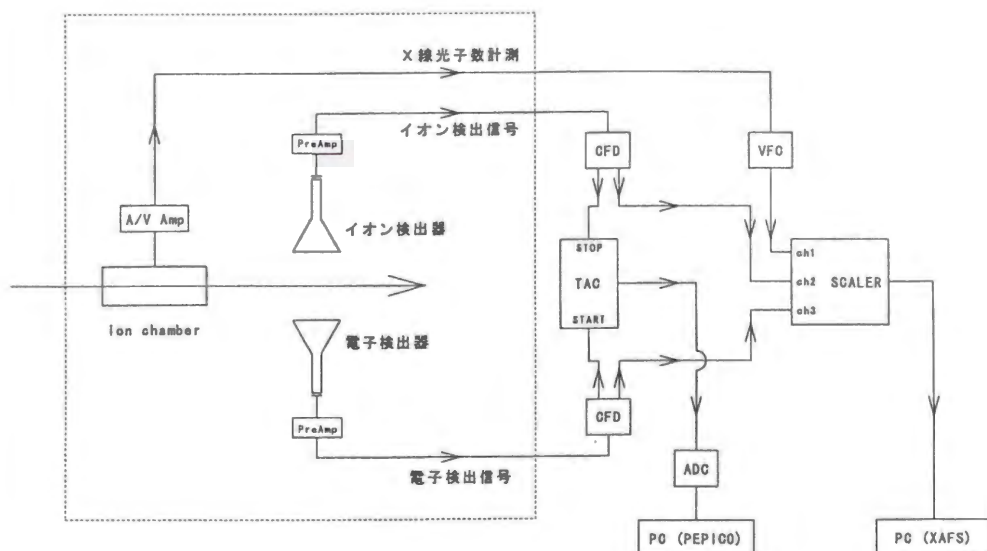


図 2.6 信号の流れを表すブロックダイアグラム

電子検出用チャンネルトロンから得られた信号は、プリアンプ(自作)を介して、ノイズ除去のための CFD (Constant Fraction Discriminator : Canberra 2145) へと導かれる。CFD 出力は、slow NIM 信号で 2 系統ある。1 系統は XAFS 測定用のスケーラ (ORTEC 974 の ch2) に入力後、計数され、もう 1 系統は PEPICO 測定用の 時間/電圧コンバータ (TAC = Time to Amplitude Converter : Canberra 2145) のスタートパルスとなる。

イオン検出用チャンネルトロンから得られた信号も、プリアンプを介して電子検出パルスとは別の CFD に入る。CFD 出力は、1 系統が XAFS 測定用のスケーラ (ORTEC 974 の ch3) で計数され、もう 1 系統は PEPICO 測定用の TAC のストップパルスとなる。

XAFS 測定用のスケーラ (ORTEC 974) には、X 線光子数、電子検出パルス、イオン検出パルスの 3 つの信号が入力され、それぞれを計数することになる。スケーラから出力されたデータは、ステーション付属のコンピュータによって記録される。このコンピュータは、データの取り込みと共にモノクロメータの制御も行っており、制御プログラムもステーション付属のプログラム MDHX02 を用いることにより、XAFS 測定を行うことができる。

一方 TAC は、電子検出パルスをスタートとし、イオン検出のストップパルスが入力されるまでの時間を測定し、その時間に比例した高さのパルスを出力する。このパルスは、A/D converter (Laboratory equipment 4801A)、MCA (Multi Channel Analyzer) ボードを介してコンピュータに取り込まれ、PEPICO スペクトルとして記録される。TAC の変換スケールを $10[\text{V}]/20[\mu\text{sec}]$ 、A/D converter の変換スケールを $4096[\text{ch}]/8[\text{V}]$ に設定しているので、MCA のチャンネルを電子検出からイオン検出までの時間に換算することができる。すでに述べたように、電子検出からイオン検出までの時間は、イオンの飛行時間に等しいと考えることができるので、この測定によりイオンの飛行時間スペクトルが得られる。

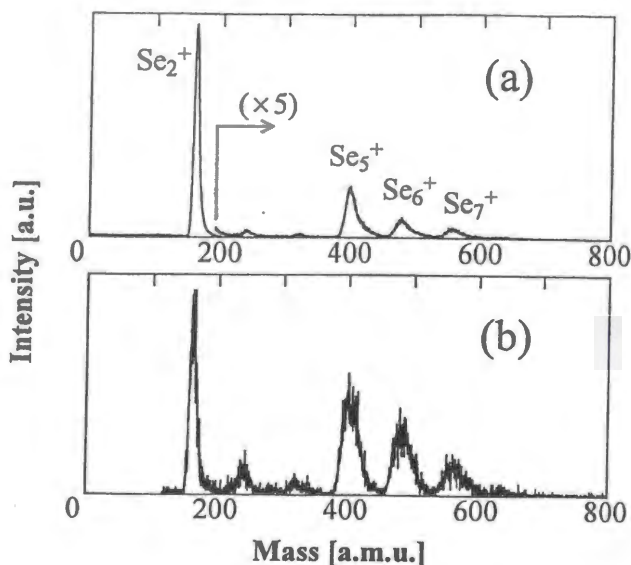


図 2.7 測定に用いたクラスタービームの質量スペクトル (a):条件 A、(b):条件 B
電子衝撃エネルギーは 12eV

2.3 予備実験

2.3.1 クラスタービーム中のサイズ分布

クラスタービーム中のクラスターサイズ分布を調べるために、予め京都大学において、電子衝撃イオン化法を用いた質量分析を行っている。クラスターのサイズ分布は、クラスタービームの作成条件に著しく依存する。したがってノズル形状、ノズル温度、ノズル内圧、生成室真空度、スキマー形状、ノズル・スキマー間距離等を実際の X 線吸収測定時と同じ条件に保つ必要がある。この要請を満たすため、予備実験は X 線吸収測定時と同じ装置を用い、光電子検出系の代わりに電子銃を取り付けたセッティングで行った。それに伴い、イオン検出系 (Wiley-McLaren タイプ飛行時間型質量分析器) の電極形状も若干変更されている。なお、飛行時間測定は、イオン化用電子銃のゲートパルスを TAC のスタートとし、イオン検出までの時間を測定することによって行う。

図 2.7 に、電子衝撃エネルギー 12[eV] におけるクラスタービームの質量スペクトルを示す。横軸は飛行時間から質量数に変換してある。図 2.7(a) は条件 (A)、図 2.7(b) は条件 (B) で生成したクラスタービームの質量スペクトルである。条件 (A) では Se_2 が主成分で、少量の Se_5 、 Se_6 、 Se_7 が見られるのに対して、条件 (B) では Se_5 、 Se_6 、 Se_7 も多く見られる。どちらの条件においても、クラスタービームは主に Se_2 と Se_5 、 Se_6 、 Se_7 からなっている。ここで注目すべき点として、 Se_5 : Se_6 : Se_7 の比率が、条件 (A) と条件 (B) でいずれも 3:2:1 程度でありあまり変化しないことが挙げられる。

クラスターをイオン化して質量分析を行う場合、そこから求められたサイズ分布が中性のクラスタービームのサイズ分布を正しく反映しているか注意が必要である。我々の用いた電子衝撃イオン化の場合、電子衝撃エネルギーが大きくなるとクラスターが解離を起こし、サイズの小さいクラスターイオンとして観測されることが分かっている。解離の様相は、電子衝撃エネルギーに対する質量スペクトルの変化から調べることができ、イオウや

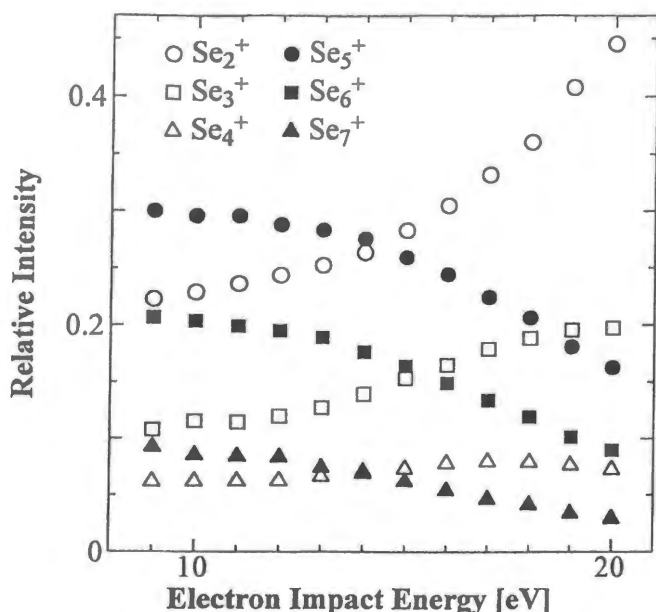


図2.8 電子衝撃エネルギーに対する各ピークの相対強度の変化

セレンのクラスターの場合は、電子衝撃によりクラスターにエネルギーを与えていくと、主に中性の二量体を放出する過程を通じて解離が進行する [98,100]。電子衝撃エネルギーを小さくしてイオン化ポテンシャルに近づけていくと、余剰エネルギーが小さくなるために、このような解離は抑制され、質量スペクトルは中性のクラスタービーム中のサイズ分布を反映するようになってくる。図2.8に、条件(B)で生成したクラスタービームに対する質量スペクトルの各ピークの相対強度 $\tilde{A}(E_e, N)$ を電子衝撃エネルギー E_e に対してプロットしたものを示す。ここで $\tilde{A}(E_e, N)$ は、 N 原子クラスターイオン Se_N^+ のピークの積分強度 $A(E_e, N)$ を用いて

$$\tilde{A}(E_e, N) = A(E_e, N) / \sum_N A(E_e, N) \quad (2.7)$$

のように定義され、スペクトル中の Se_N^+ の割合を表す。電子衝撃エネルギーが比較的大きい領域では、エネルギーが大きくなると解離が進行して Se_5^+ 、 Se_6^+ 、 Se_7^+ の割合が減少し、 Se_2^+ 、 Se_3^+ の割合が増加する。これに対して、電子衝撃エネルギーが小さくなると解離が抑制されるため、各ピークの相対強度はエネルギー依存性が小さくなり、12[eV]付近より低エネルギー側ではほぼ一定値 $A(N)$ に収束してゆく。このような領域での相対強度は、中性クラスタービーム中でのサイズ分布を良く反映していると考えることができ、質量スペクトルからサイズ分布を求めることが可能となる。

表2.1に、条件(A)、(B)で生成したクラスタービーム中のサイズ分布 $A(N)$ を示す。 Se_5 ： Se_6 ： Se_7 が条件(A)と条件(B)であまり変化しないので、この比率での Se_5 、 Se_6 、 Se_7 の混合物を1つの成分と考えることにする。この混合物を、主要な成分である Se_5 で代表させて、今後は“ Se_5 ”と呼ぶことにする。このとき、条件(A)、(B)で生成したクラスタービームは、どちらも Se_2 と“ Se_5 ”の混合系と見ることができ、その混合比はそれぞれ

表 2.1 条件(A)、条件(B)でのビーム中のクラスターサイズ分布

	Se ₂	Se ₃	Se ₄	Se ₅	Se ₆	Se ₇
条件 (A)	0.81	0.02	0.005	0.09	0.05	0.025
条件 (B)	0.22	0.10	0.05	0.32	0.21	0.10

(A) Se₂ : “Se₅” = 0.81 : 0.19

(B) Se₂ : “Se₅” = 0.22 : 0.78

となる。この比率を用いて、各条件下で得られたスペクトルに対する Se₂ と “Se₅” の寄与を見積もることができる。この寄与の割合は X 線を吸収する原子が各クラスターに含まれる確率に等しいので、原子数で重みづけをする必要があり [112]、 $N \cdot A(N)$ となる。このようにして求めた Se₂ と “Se₅” の寄与の割合は、

(A) Se₂ : “Se₅” = 0.62 : 0.38

(B) Se₂ : “Se₅” = 0.10 : 0.90

となる。すなわち、条件 (A)、(B) で得られたスペクトル強度 I_A 、 I_B は、

$$\begin{cases} I_A = 0.62 I(\text{Se}_2) + 0.38 I(\text{“Se}_5\text{”}), \\ I_B = 0.10 I(\text{Se}_2) + 0.90 I(\text{“Se}_5\text{”}) \end{cases} \quad (2.8)$$

という形で、 $I(\text{Se}_2)$ と $I(\text{“Se}_5\text{”})$ を用いて表される。ここで $I(\text{Se}_2)$ 、 $I(\text{“Se}_5\text{”})$ はそれぞれ Se₂ と “Se₅” のスペクトルである。したがって、

$$\begin{pmatrix} I_A \\ I_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.62 & 0.38 \\ 0.10 & 0.90 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I(\text{Se}_2) \\ I(\text{“Se}_5\text{”}) \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

を解くことによって、測定したスペクトル I_A 、 I_B から $I(\text{Se}_2)$ 、 $I(\text{“Se}_5\text{”})$ を分離することができるが、精度良く分離を行うためには右辺の行列の行列式が大きな値を持つことが重要である。我々の測定では、条件 (A) と条件 (B) でのサイズ分布の違いが大きく、行列式の値が 0.52 となるため、比較的精度良く分離することができる。

2.3.2 X 線エネルギーのキャリブレーション

2.2.2 で述べたように、測定に用いる X 線は二結晶モノクロメータによって単色化されており、モノクロメータの角度 θ と X 線のエネルギー $h\nu$ の関係は、式 (2.3) により与えられる。 θ はモノクロメータの軸に取り付けたエンコーダから得られるが、原点に関してはキャリブレーションを行う必要がある。キャリブレーションは銅およびアモルファスセレンの K 吸収端付近での吸収スペクトルを測定することにより行った。銅およびアモルファスセレンは薄膜状のサンプルで、測定は透過法により行う。

図 2.9(a) に、銅箔の吸収スペクトルの例を示す。縦軸が吸収係数、横軸がモノクロメータのエンコーダの読みである。2 つのスペクトルは異なる時期の測定のために行ったキャ

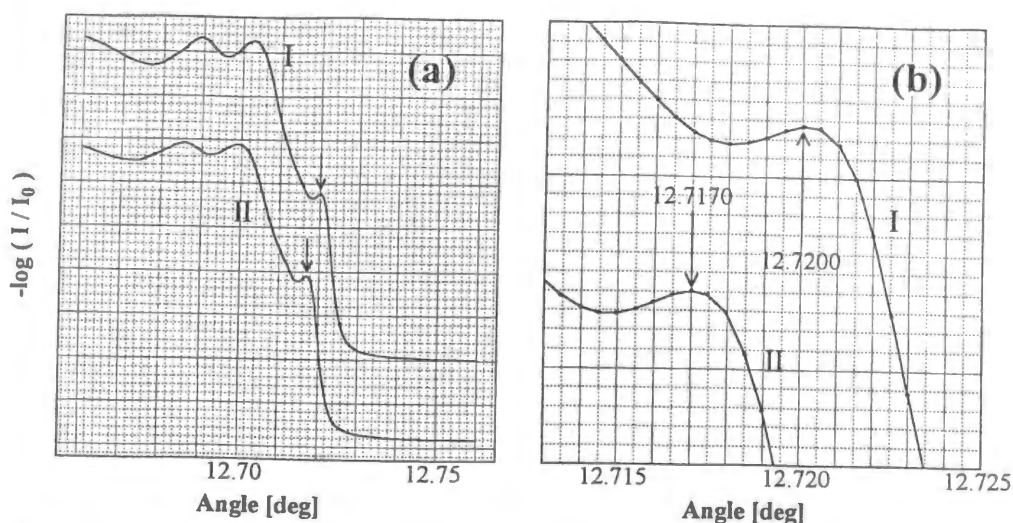


図 2.9 (a)透過法により測定した銅箔の吸収スペクトル (b)キャリブレーション用ピークの拡大図

リブレーション用スペクトルであるが、角度の原点がずれていることが分かる。キャリブレーションは吸収端前の小さなピークのエネルギーを $8.980[\text{keV}]$ に合わせることをよって行う。式(2.3)より、 $8.980[\text{keV}]$ は 12.7184° に相当する。図 2.9(b) は、このピーク付近の拡大図である。I では 12.7200° 、II では 12.7170° にピークがあることが分かる。したがって原点の補正としては、I ではエンコーダの読みに -0.0016° 、II では $+0.0014^\circ$ を加えてやればよいことが分かる。

同様にアモルファスセレンの吸収スペクトルを見ていく。図 2.10(a) が吸収スペクトル、図 2.9(b) が第 1 ピーク付近の拡大図であるが、第 1 ピークの位置が I では 8.9914° 、II では 8.9882° となっている。したがって I と II での角度の差は 0.0032° となり、セレンの K 吸収端付近においても、上記のゼロ点補正を行うことにより 2 つのスペクトルが良い一致を示すことが分かる。このキャリブレーションによって、セレンの K 吸収端が文献値 $12.658[\text{keV}]$ [113] に一致することが期待できる。このときの精度はピーク位置読み取りの誤差や、銅での角度差 (0.0030°) とセレンでの角度差 (0.0032°) の違い等を考慮すると、約 $\pm 1[\text{eV}]$ と見積もられる。

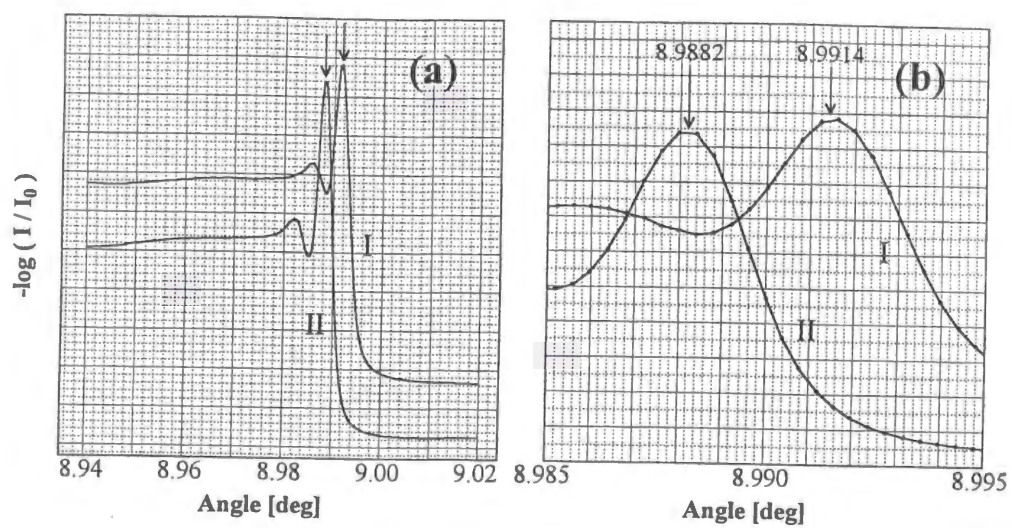


図 2.10 (a)透過法により測定したセレン箔の吸収スペクトル (b)第 1 ピークの拡大図

Chapter 3

X線吸収端近傍構造 (XANES)

3.1 測定結果および解析

3.1.1 実験で直接測定したスペクトル

XANES スペクトルの測定は、12.61keV から 12.72keV の範囲で約 200 点のエネルギー一点に対して行った。測定時間は、条件 (A) のスペクトルで 160[sec/pt]、条件 (B) で約 515[sec/pt] である。

条件 (A) で作成したクラスタービームに対して、TIY 法で測定した XANES スペクトルを図 3.1(a) に示す。横軸は X 線のエネルギー、縦軸はイオン収量を光子数で割った値である。エネルギーの低い領域では吸収係数は小さい値を取るが、12.64keV 付近から増加を始め、12.652keV でピーク (第 1 ピーク) をなす。第 1 ピークの高エネルギー側では、12.656keV 付近で極小値を取った後、12.660keV で極大を持つ第 2 ピークを形成する。この第 2 ピークは、高エネルギー側に著しく裾を引く非対称な形状をしている。

図 3.1(a) には、条件 (A) での測定後クラスター源の温度を室温付近まで下げて、クラスタービームの出ていない状態で、X 線のみ装置内を通過させて測定したバックグラウンドのスペクトル (測定時間 25[sec/pt]) を併せてプロットしてある。クラスタービームを出した後であるため、壁面等にセレンが付着しているにもかかわらず、バックグラウンドは非常に小さい。このことは我々の測定で得られたスペクトルが、間違いなくクラスタービームによるものであるということを示している。ちなみに、TEY 法で得られたスペクトルでは、バックグラウンドが大きく、セレンの K 吸収端で吸収係数の跳びも見られた。

図 3.1(b) に、条件 (B) で作成したクラスタービームに対して、TIY 法で測定した XANES スペクトルを示す。条件 (A) で測定したスペクトルと同様に、低エネルギー領域では吸収係数が小さく、12.652keV 付近で第 1 ピークを形成し、極小をはさんで第 2 ピークへと続いていく。しかし第 1 ピークの形状は、条件 (A) でのスペクトルと比較して、背が高く、幅も狭くなっている。一方、第 2 ピークは小さくなり、高エネルギー側にあまり裾を引かない形状へと変化している。

吸収端前後での吸収係数の跳びは、条件 (A)、(B) どちらにおいても明瞭に見られ、跳び

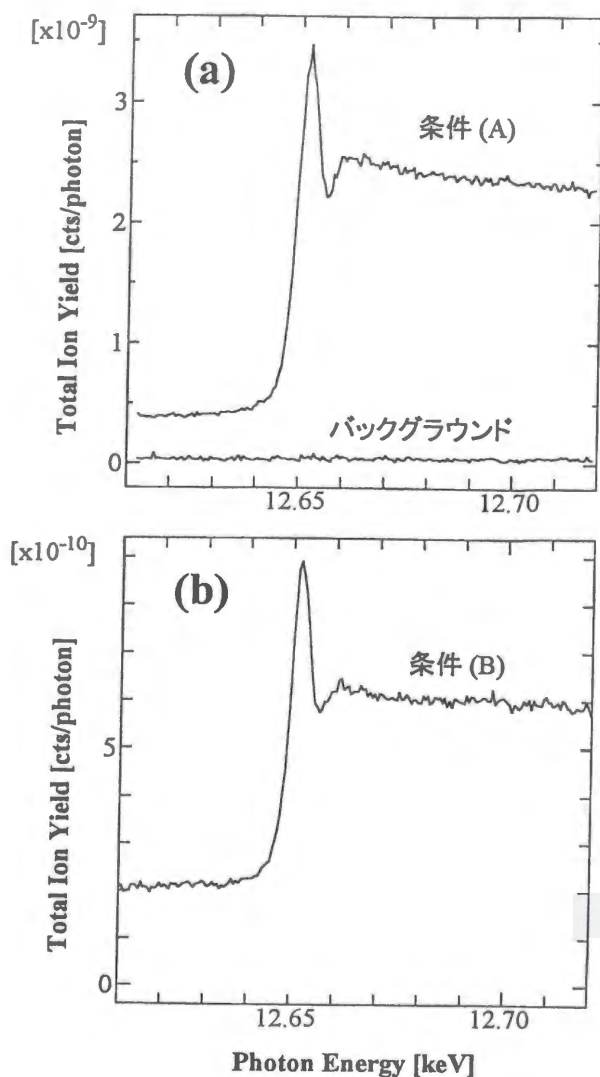


図 3.1 実験で測定した XANES スペクトル
(a): 条件 A、(b): 条件 B
バックグラウンドもあわせて示した。

の大きさは条件 (A) では 約 2×10^{-9} [cts/photon]、条件 (B) では 約 4×10^{-10} [cts/photon] となっている。この違いはクラスタービームの密度の違い (2.3.1 参照) およびクラスターのサイズ分布の違いによるものであり、1 原子あたりの吸収係数の跳びはクラスターサイズに依存せず、ほぼ一定であった。

3.1.2 Se_2 および “ Se_5 ” のスペクトルの分離

2.3.1 で述べたように、クラスタービームを Se_2 と “ Se_5 ” (Se_5 、 Se_6 、 Se_7 の混合物) の 2 成分系と考えたとき、条件 (A)、(B) で測定したスペクトルは Se_2 と “ Se_5 ” のスペクトルを用いて

$$\begin{cases} I_A(h\nu) = 0.62 I(\text{Se}_2; h\nu) + 0.38 I(\text{“Se}_5\text{”}; h\nu), \\ I_B(h\nu) = 0.10 I(\text{Se}_2; h\nu) + 0.90 I(\text{“Se}_5\text{”}; h\nu) \end{cases} \quad (3.1)$$

と表される。したがって、条件 (A)、(B) という 2 つの異なる条件で測定を行い、式 (3.1) を解くことにより、 Se_2 と “ Se_5 ” の吸収スペクトルを得ることができる。なお、測定スペク

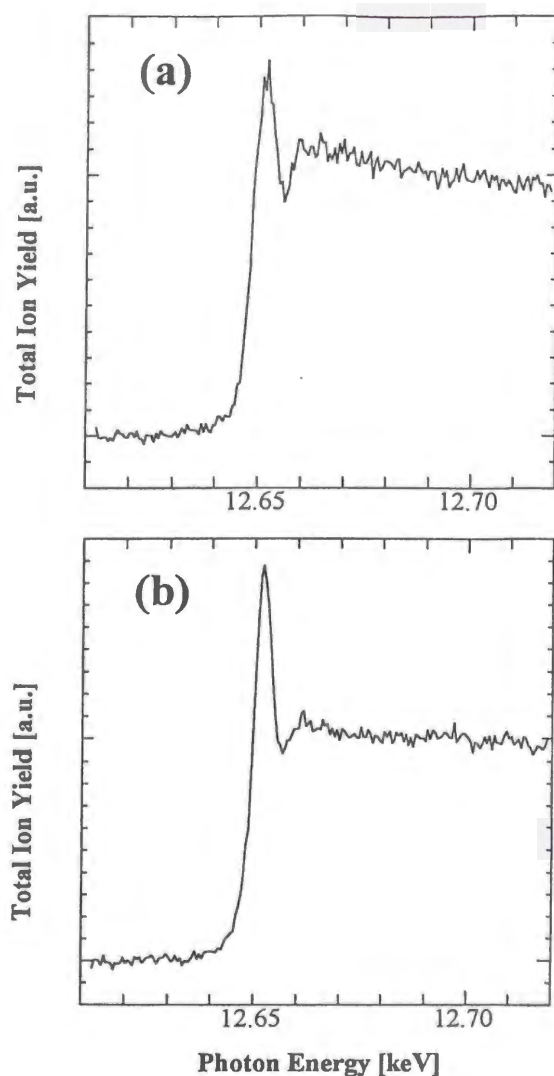


図 3.2 (a) Se_2 、(b) " Se_5 " の XANES スペクトル

トルの規格化は、吸収端での跳びを1にするように行った。

図 3.2(a) に Se_2 の、図 3.2(b) に " Se_5 " の XANES スペクトルをそれぞれ示す。図 3.1 でも見てきたように、XANES スペクトルは 12.652 keV 付近のはっきりした第 1 ピークと、12.660 keV 付近の小さい第 2 ピークからなる。また、実験で直接測定したスペクトルにも見られていたクラスターのサイズ分布の違いによるスペクトル形状の変化は、スペクトルを Se_2 と " Se_5 " に分離したことによって、より明瞭に見られるようになった。

Se_2 のスペクトル中の第 1 ピークは、" Se_5 " に比べて低いエネルギーから立ち上がっており、ピークの幅も広がっている。さらに、 Se_2 のスペクトルの特徴として、12.648 keV 付近で第 1 ピークに肩のような構造が見られる。第 1 ピークの高さは、" Se_5 " のスペクトルの方が明らかに高い。吸収端における跳びの大きさを 1 としたときの第 1 ピークの(相対)高さは、 Se_2 では約 1.45、" Se_5 " では約 1.8 となっている。

一方、第 2 ピークにも違いは見られる。 Se_2 では高エネルギー側に著しく裾を引いた非対称な形状をしており、" Se_5 " では高エネルギー側へあまり裾を引いておらず、比較的対称な形状である。さらに、第 1 ピークと第 2 ピークに挟まれた、12.656 keV 付近のへこみにつ

いても、 Se_2 では比較的深く、“ Se_5 ” では浅くなっていることが分かる。

3.2 考察

XANES スペクトルに見られた Se_2 と “ Se_5 ” の違い、すなわちサイズ依存性は、どのような原因によるものであろうか。XANES スペクトルの第1ピークは、 Se_2 、“ Se_5 ” どちらにおいても K 吸収端、すなわち $1s$ イオン化エネルギー ($1s\text{-IP}$) よりも低エネルギー側に存在する。このような吸収端近傍の構造は軽元素の XANES スペクトルではよく知られており [44]、真空準位よりも低エネルギー側に存在する非占有分子軌道への共鳴励起によると考えられている。

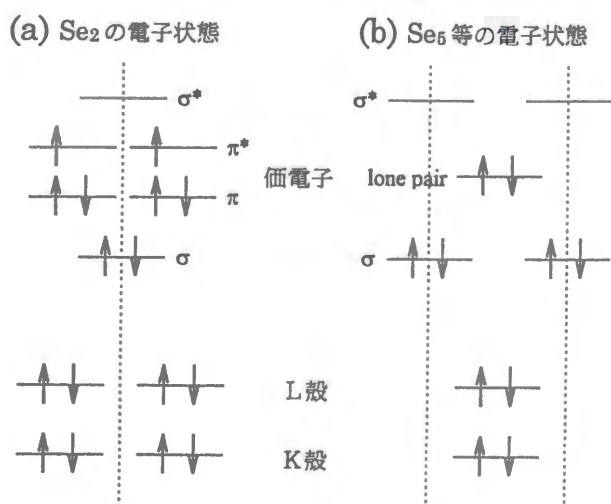


図 3.3 セレンクラスターの電子状態(模式図)

(a) : Se_2 、(b) : Se_5 , Se_6 , Se_7

図 3.3 に、セレンクラスターの電子状態の模式図を示す。(a) が Se_2 、(b) が Se_5 , Se_6 , Se_7 等のクラスターの基底状態の電子状態を表している。 Se_2 の価電子構造は同族の酸素分子と等しく、基底状態は $^3\Sigma_g$ であることが知られており [114–116]、非占有軌道として π^* 軌道と σ^* 軌道を持つ。 Se_5 , Se_6 , Se_7 等のクラスターは環状構造を持つ [102] ため、非占有 π^* 軌道は存在せず [117] 非占有軌道は σ^* 軌道のみからなると考えられている。

XANES スペクトルの第1ピークを共鳴励起による吸収 (共鳴吸収) によるものと考えたとき、そのサイズ依存性は以下のように理解できる。すなわち、 Se_2 では非占有軌道が π^* 軌道と σ^* 軌道からなるため、 $1s$ 電子の共鳴励起 ($1s \rightarrow \pi^*$ 共鳴と $1s \rightarrow \sigma^*$ 共鳴) が重なって第1ピークを形成することにより、第1ピークの幅が広がる。これに対して “ Se_5 ” の共鳴吸収は $1s \rightarrow \sigma^*$ 共鳴のみからなるため、第1ピークは鋭い形状となる。なお、 Se_2 において2つの共鳴吸収が重なってしまうのは、分解能が $1s$ 準位の自然幅 [118] (2.33[eV]) によって制限されるためであり、避けることができない。

また、図 3.3 から分かるように、 Se_2 の非占有 σ^* 軌道は1原子あたり1つ (1電子分) であるのに対して、“ Se_5 ” では非占有 σ^* 軌道が2つあるため、 $1s \rightarrow \sigma^*$ 共鳴吸収の強度が “ Se_5 ” では大きくなることが予想される。このことは、“ Se_5 ” のスペクトルでは Se_2 と比べて第1ピークが高くなるという結果と矛盾しない。

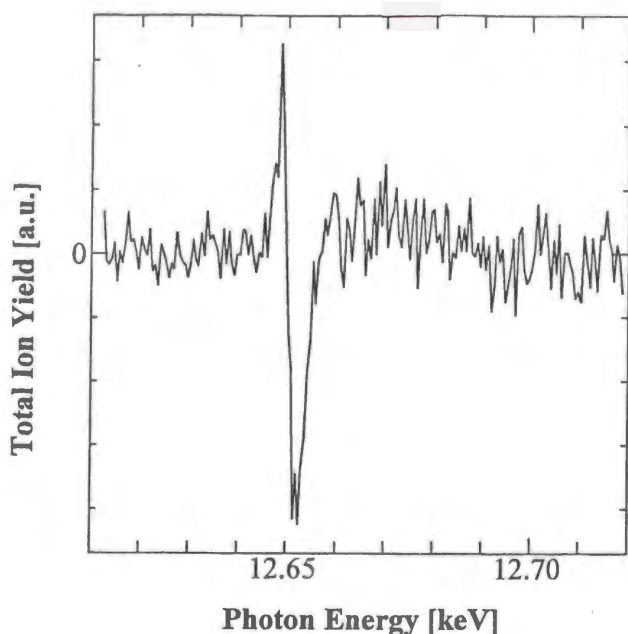


図 3.4 Se_2 の XANES スペクトルから " Se_5 " の XANES スペクトルを差し引いた差スペクトル

ここで、 $1s \rightarrow \sigma^*$ 共鳴吸収のエネルギーが Se_2 と " Se_5 " で変化しないと仮定すると、XANES スペクトルから $1s \rightarrow \pi^*$ 共鳴吸収および $1s \rightarrow \sigma^*$ 共鳴吸収のエネルギーを見積もることができる。図 3.4 に、 Se_2 の XANES スペクトルから " Se_5 " の XANES スペクトルを差し引いた、差スペクトルを示す。XANES スペクトルの第 1 ピークに相当する部分にのみ顕著な構造が見られ、12.649 keV 付近で極大を、12.652 keV 付近で極小をしめす。12.649 keV 付近の極大は、 Se_2 の吸収が低エネルギー側から立ち上がることに対応しており、その起源である $1s \rightarrow \pi^*$ 共鳴吸収の寄与を示している。12.652 keV 付近の極小は、 $1s \rightarrow \sigma^*$ 共鳴吸収の強度が " Se_5 " の方が大きいことを示している。共鳴吸収のエネルギーは、イオン化ポテンシャルを基準とした相対値で示されることが多い。XANES の差スペクトルが極大および極小を示すエネルギーを共鳴吸収のエネルギーと考えると、 $1s$ イオン化ポテンシャル (12.658 keV) に対する $1s \rightarrow \pi^*$ 共鳴吸収のエネルギーは -9.3 ± 0.5 [eV]、 $1s \rightarrow \sigma^*$ 共鳴吸収のエネルギーは -6.0 ± 0.5 [eV] となる。ここでの誤差は、極大および極小の読み取りの誤差を考慮している。

このようにして求めた Se_2 の共鳴吸収のエネルギーを理論計算による値と比較してみる。計算は小杉により、多参照 2 電子励起 CI 法 (multi-reference single and double configuration interaction method = MR-SDCI) を用いて行われた [120]。MR-SDCI 法は、内殻空孔の存在をあらわに考慮して、内殻励起状態における内殻空孔の緩和効果を充分取り込んだ計算である。計算の結果では、エネルギーの低い方から $1s \rightarrow \pi^*$ 、 $1s \rightarrow \sigma^*$ (4 重項結合した価電子+内殻)、 $1s \rightarrow \sigma^*$ (2 重項結合した価電子+内殻) の順に帰属される。同族の O_2 の共鳴吸収についての計算 [55] では、エネルギーの低い方から $1s \rightarrow \pi^*$ 、 $1s \rightarrow \sigma^*$ (σ^* +2 重項結合した内殻)、 $1s \rightarrow \sigma^*$ (σ^* +4 重項結合した内殻) となっており、 Se_2 とは帰属が異なっている。これは、 O_2 では内殻と価電子の交換反発が強いのに対して、 Se_2 では価電子内の相互作用が内殻に比べて大きく、価電子間の交換反発で電子状態が決まるためである。MR-SDCI 法により計算された Se_2 の共鳴吸収のエネルギーを表 3.1 に示す。XANES の差スペクトルから求めた共鳴吸収のエネルギーも載せてあるが、計算値と良く一致していることが分か

る。このことから XANES スペクトルの第1ピークのサイズ依存性に関する解釈が妥当であると考えることができる。

表 3.1 Se₂ の共鳴吸収のエネルギー

^aXANES の差スペクトルより求めたもの、^bMR-SDCI 法による計算結果[120]

this work ^a		calculated ^b	
	[eV]		[eV]
π^*	-9.3±0.5	π^*	-8.04
		σ^* (quartet)	-5.36
σ^*	-6±1	σ^* (doublet)	-4.26
		π^* +shake-up	-3.56

次に共鳴吸収から離れた部分についても考える。X線のエネルギーが共鳴吸収のエネルギーよりも小さい場合、X線吸収によって 1s 電子を励起することができないため吸収係数は小さくなる。逆に 1s-IP よりも大きいときには 1s 電子が連続状態へと励起される直接イオン化が起きる。直接イオン化領域で見られる第2ピークのサイズ依存性については、現在のところ起源が分かっていない。このようなエネルギー領域では、X線吸収により低速の光電子が生じるため、多重散乱が重要になると考えられる。第2ピークのサイズ依存性が、サイズや構造の違いによる電子の多重散乱の変化に起因する可能性もあるが結論は得られておらず、より深い理解のためには、電子の多重散乱などを取り入れた理論計算 [39, 41–43, 119] を行う必要があると思われる。

Chapter 4

光電子・光イオン・コインシデンス (PEPICO) 測定

Chapter 3 で述べたように、XANES スペクトルのエネルギー範囲には、
(I) $1s$ 電子の励起が起きない領域 (主に L 殻のイオン化が起きる)、
(II) $1s$ 電子を非占有軌道へ励起することによる共鳴吸収が起きる領域、
(III) $1s$ 電子を真空準位 (連続状態) へと励起する直接イオン化が起きる領域、
の3つの領域が存在する。X線を吸収したクラスターは内殻に空孔を持つ高い励起状態になるが、その励起状態はエネルギー領域 (I)-(III) でそれぞれ異なった状態であると考えられる。本章では、それらの励起状態からの脱励起過程を調べるために行った PEPICO 測定について述べる。

4.1 測定結果と解析

我々はまず、共鳴吸収領域を避けた 12.63keV 、 12.68keV の X 線を用いて、PEPICO 測定を行った。図 4.1 に、PEPICO の測定エネルギーを下向き矢印で示す。4.1.1 では、この測定によって得られたスペクトルを典型的なスペクトルとして示し、解析方法の確立を行う。

続いて 4.1.2 では、共鳴吸収領域を含む広いエネルギー領域で測定した結果について示す。この測定で用いた X 線のエネルギーは、図 4.1 に上向き矢印で示した 12.627keV から 12.685keV の範囲の 17 点と、K 吸収端から大きく離れた 12.500keV 、 12.800keV の合計 19 点である。

4.1.1 非共鳴領域における PEPICO スペクトル

4.1.1.a 実験で直接測定したスペクトル

図 4.2 に、条件 (A) で作成したクラスタービームに対する PEPICO スペクトルを示す。X 線エネルギーが 12.63keV のときのスペクトルが図 4.2(a)、 12.68keV のときのスペクトルが図 4.2(b) に示されている。測定時間はどちらも 17000sec である。横軸はイオンと電子の

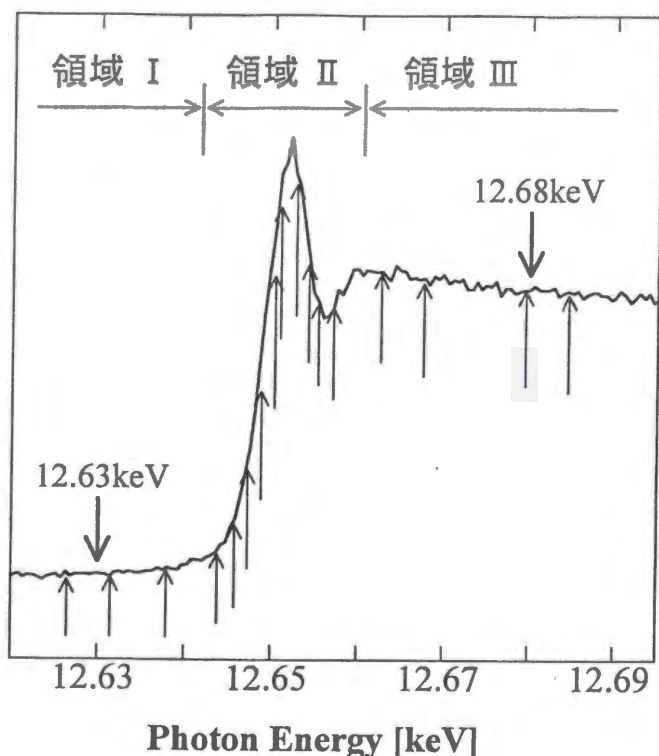


図 4.1 PEPICO 測定を行ったエネルギー
下向き矢印(↓): 4.1.1 で述べる典型的なスペクトル
上向き矢印(↑): 4.1.2 で述べるエネルギー依存性の
測定点

飛行時間差、すなわちイオンの飛行時間によってある。また、図 4.3 に、条件 (B) で作成したクラスタービームに対する PEPICO スペクトルを同様に示す。条件 (B) での測定時間は 30000sec である。どちらのスペクトルにも、飛行時間 $1.3\mu\text{sec}$ から $4\mu\text{sec}$ の領域に顕著なピークが見られ、それらのうち数本のピークは分裂した非対称なダブルピークになっている。また、false coincidence により生じる一様なバックグラウンドはほとんど見られていない。

原子数 n 、価数 z のセレン・クラスターイオン Se_n^{z+} の飛行時間 t_f は式 (2.6) より

$$t_f = L_{\text{eff}} \times \left(\frac{M}{2eU} \frac{n}{z} \right)^{1/2} \quad (4.1)$$

で与えられる。ここで、 M はセレン原子の質量である。これにより、 $t_f = 3.5\mu\text{sec}$ 付近のピークが $z/n = 1$ すなわち Se^+ 等、 $t_f = 2.5\mu\text{sec}$ 付近のピークが $z/n = 2$ すなわち Se^{2+} 等であると考えることができる。ここで注目すべき点として、クラスタービーム中の中性 Se_2 が X 線吸収により内殻イオン化したときに最初に生じるイオン種である Se_2^+ ($t_f \sim 5\mu\text{sec}$) がほとんど見られないことが挙げられる。同様に、 Se_5 を主成分とする条件 (B) でのスペクトルにおいても、 Se_5^+ は見られない。

図 4.4 に、PEPICO のバックグラウンドスペクトルを示す。クラスター源を加熱してクラスタービームに対する測定を行う前に測定したスペクトルを (a) に、クラスタービームに対する測定後にクラスター源の温度を下げて測定したスペクトルを (b) に示した。測定時間は (a)、(b) とともに 900sec である。図 4.4(a) に見られる $t_f = 0.3\mu\text{sec}$ から $0.5\mu\text{sec}$ のピークは水素原子のイオン H^{2+} 、 H^+ に対応し、 $t_f = 1.2\mu\text{sec}$ および $1.7\mu\text{sec}$ のピークは水分子のイオン H_2O^{2+} 、 H_2O^+ にそれぞれ対応している。さらに $t_f = 2.1\mu\text{sec}$ のピークは N_2^+ であると考えられるが、 $2.1\mu\text{sec}$ のピークは幅が広く帰属させるのが難しい。このピークは

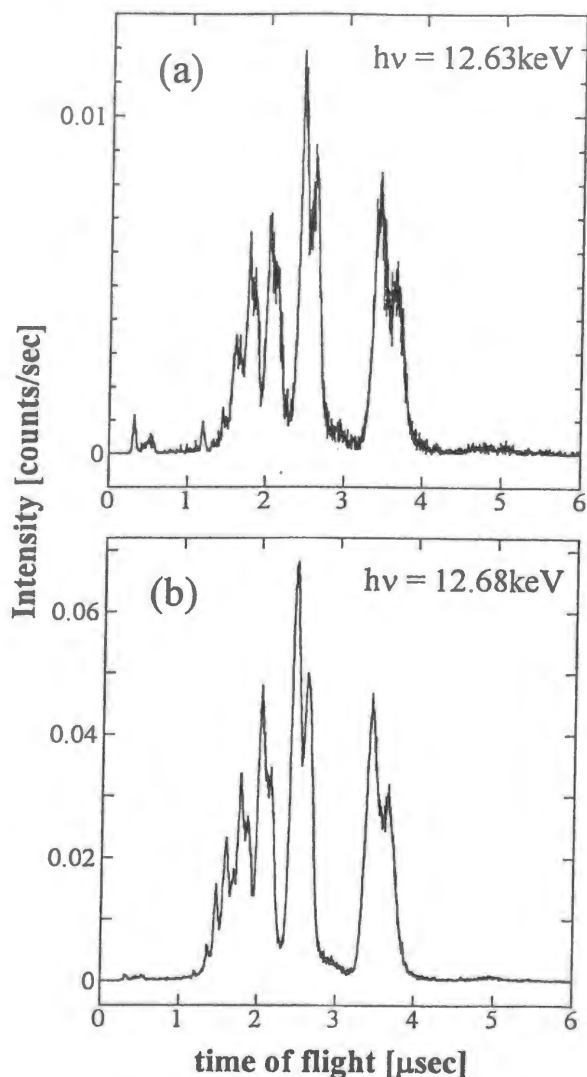


図 4.2 飛行時間に対してプロットした
PEPICO スペクトル (条件(A))
(a) 12.63keV、(b)12.68keV

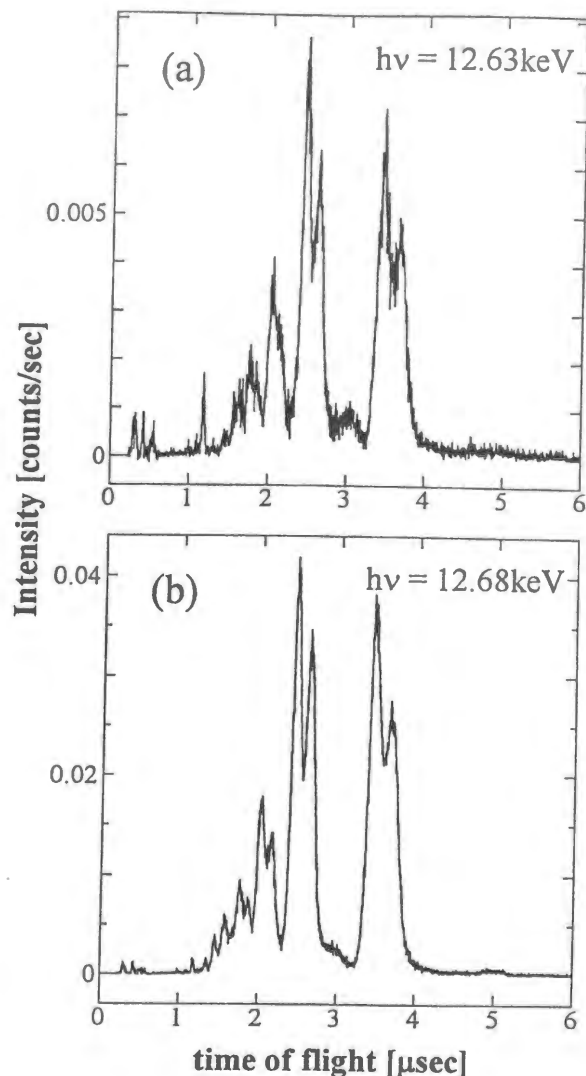


図 4.3 飛行時間に対してプロットした
PEPICO スペクトル (条件(B))
(a) 12.63keV、(b)12.68keV

$m/z = 36$ [a.m.u.] 程度の質量数に相当している。一方、図 4.4(b) ではピークが小さくなっているが、これはクラスタービームに対する測定後には、長時間の排気によりクラスター装置内に残っている水などの残留ガスが少なくなるためであると考えられる。このことは、バックグラウンドのスペクトルに見られるピークが残留ガスによるものであることを示している。

図 4.2、図 4.3 に示したように、クラスタービームに対して測定したスペクトルでは、残留ガスによるピークは小さく、スペクトルの強度にはほとんど寄与していないと言える。また、セレンの K 吸収端の高エネルギー側 (b) では、吸収端の低エネルギー側 (a) と比較して、 $t_f = 1.3\mu\text{sec}$ から $4\mu\text{sec}$ のピーク強度が大きくなっていることが分かる。これはセレンの吸収係数が大きくなったためと考えられ、すでに述べた $z/n = 1$ (Se^+ 等)、 $z/n = 2$ (Se^{2+} 等) 以外のピークもセレンクラスターの X 線吸収により生じたイオンであることを示している。これに対して、残留ガスによるピークの強度はあまり変化していない。

次にクラスター作成条件による違いに注目すると、条件 (A) と条件 (B) ではピークの強度

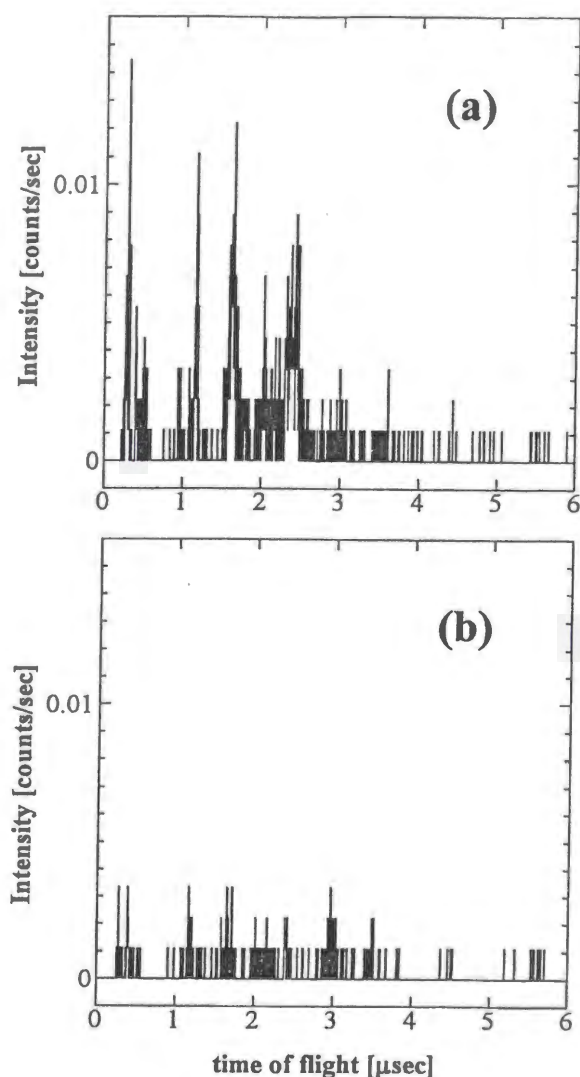


図 4.4 飛行時間に対してプロットした PEPICO スペクトルのバックグラウンド
(a) クラスタービームに対する測定前
(b) クラスタービームに対する測定後

分布が異なっていることが分かる。例えば $z/n = 1$ と $z/n = 2$ に相当するピークの強度比を見ると、条件 (A) では明らかに条件 (B) に比べて、 $z/n = 1$ のピークの強度比が小さい。この違いは、各条件下でのクラスターのサイズ分布の違いに起因し、スペクトルのサイズ依存性を反映していると思われる。

4.1.1.b Se_2 および “ Se_5 ” の寄与の分離

Chapter 3 で述べた XANES スペクトルの場合と同様に、条件 (A)、条件 (B) で測定したスペクトルから、式 (2.8) を用いることにより Se_2 、 “ Se_5 ” の寄与を抽出することが出来る。式 (2.8) を条件 (A)、条件 (B) で測定された PEPICO 信号強度 I_A 、 I_B にあてはめると、

$$\begin{cases} I_A = 0.62 I(\text{Se}_2) + 0.38 I(\text{“Se}_5\text{”}) \\ I_B = 0.10 I(\text{Se}_2) + 0.90 I(\text{“Se}_5\text{”}) \end{cases} \quad (4.2)$$

のように表され、これを解くことにより Se_2 と “ Se_5 ” のスペクトル $I(\text{Se}_2)$ 、 $I(\text{“Se}_5\text{”})$ を求めることが出来る。スペクトルの規格化は、XANES スペクトルの規格化の係数を用いて

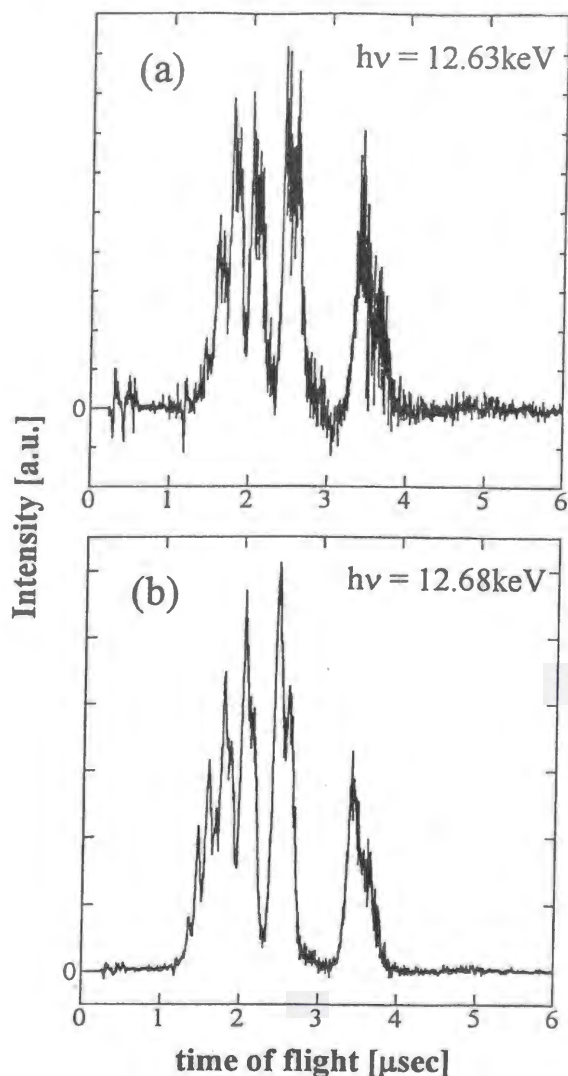


図 4.5 飛行時間に対してプロットした
PEPICO スペクトル (Se_2)
(a) 12.63keV、(b)12.68keV

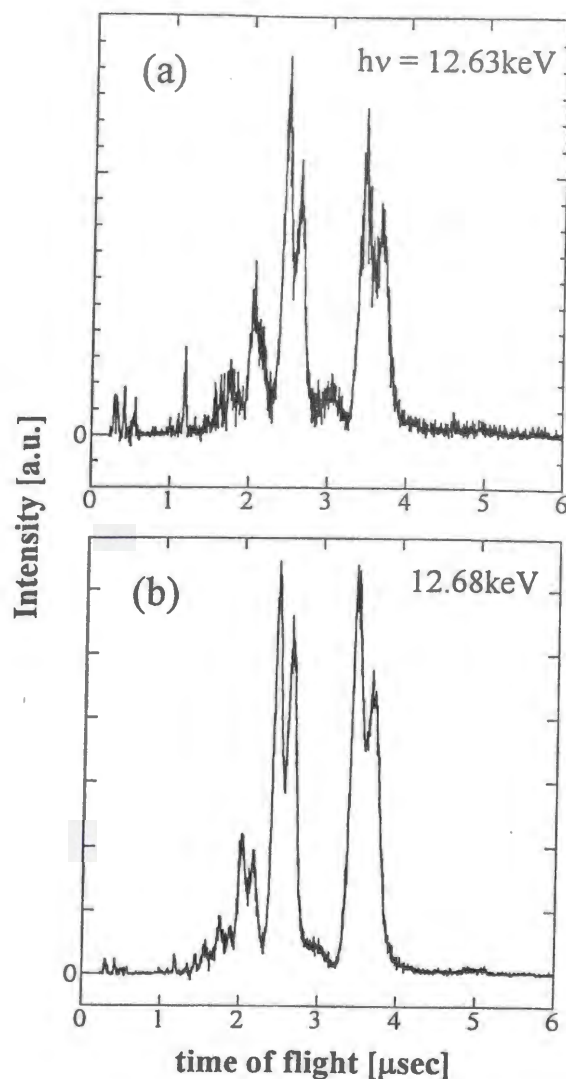


図 4.6 飛行時間に対してプロットした
PEPICO スペクトル (" Se_5 ")
(a) 12.63keV、(b)12.68keV

いる。この規格化法は、PEPICO スペクトルの強度 (全カウント数) が吸収係数に比例することを仮定しているが、この仮定の正当性については 4.1.2.b で確認される。

式 (4.2) により抽出した Se_2 および " Se_5 " の PEPICO スペクトルを図 4.5、図 4.6 に示す。図 4.2、図 4.3 で見られていたスペクトルの変化が、各成分に分離することによって、サイズ依存性としてよりはっきりと見られる。詳しくは次節で述べるが、例えば $t_f = 1.3\mu\text{sec}$ から $2.3\mu\text{sec}$ にかけてのピーク強度や、 $t_f = 2.5\mu\text{sec}$ のピークと $3.5\mu\text{sec}$ のピークの強度比などは顕著に異なっている。

4.1.1.c PEPICO スペクトルのピークの帰属

飛行時間 t_f は、式 (4.1) により、イオンの価数/原子数比 z/n に変換することができる。これにより、図 4.5、図 4.6 の横軸を z/n に変換したスペクトルを図 4.7、図 4.8 に示す。

まず、最も構造のはっきりと見える図 4.7(b)、すなわち 12.68keV における Se_2 の PEPICO スペクトルに注目する。 $z/n = 1$ から 7 までの整数の位置に明瞭なピークが見られ、X 線を

吸収した Se_2 は非常に価数の大きい多価イオンとして検出されていることが分かる。一方、 $z/n = 0.5$ と $z/n = 4.5$ を除いて、 z/n が半整数の位置にはピークが見られない。 $z/n = 0.5$ のピークについては図中に矢印で示してあるが、中性 Se_2 が X 線吸収により内殻イオン化したときに最初に生じるイオン種であるにもかかわらず、非常に小さいピークしか見られない。また、 $z/n = 4.5$ は $t_f = 1.7 \mu\text{sec}$ に相当し、上で述べたようにバックグラウンドのスペクトルにも見られる H_2O^+ のピークであることが分かっている。このピークについては図中ではハッチで示した。 z/n が整数の位置にのみピークが見られるということは、検出されたイオンでは $n = 1$ 、すなわち Se^{z+} になっていると考えることができる。

12.63keV での Se_2 のスペクトル (図 4.7(a)) においても、 z/n が整数の位置にピークが見られ、半整数の位置にはほとんどピークが見られないという点に関しては、12.68keV でのスペクトルと共通の特徴を示している。矢印で示したように、 $z/n = 0.5$ のピークは存在するものの非常に小さい。一方、12.68keV では $z/n = 7$ のピークまで明瞭に見られていたのに対して、K 殻に空孔を生成できない 12.63keV では $z/n = 6$ および 7 のピークはほとんど見られない。

次に “ Se_5 ” の PEPICO スペクトルについて述べる。“ Se_5 ” の PEPICO スペクトルでは、K 吸収端よりも高エネルギー側の 12.68keV (図 4.8(b)) においても、 $z/n > 5$ に相当するピークはほとんど見られない。この傾向は 12.63keV (図 4.8(a)) ではさらに強まり、はっきりと見えるピークは $z/n \leq 3$ にほぼ限られている。ピークの見られる位置は “ Se_5 ” でもやはり z/n が整数値となる所にほぼ限られており、 Se_2 のスペクトルと異なる点としては、12.63keV においてごくわずかに $z/n = 1.5$ すなわち Se_2^{3+} に相当するピークが見られるのみである。なお、12.63keV のスペクトルにおいて $z/n = 9$ 付近に見られるピークは、 H_2O^{2+} によるものである。

4.1.2 PEPICO スペクトルのエネルギー依存性

4.1.2.a 実験で直接測定したスペクトル

図 4.1(b) に示したように 12.627keV から 12.685keV の範囲の 17 点と 12.500keV、12.800keV の合計 19 点で測定した PEPICO スペクトルについて述べる。条件 (A) のビームに対するスペクトルを図 4.9 に、条件 (B) のビームに対するスペクトルを図 4.10 に、それぞれイオンの飛行時間に対してプロットした。測定したエネルギーの値については、図中に示してある。測定時間は、条件 (A) では各点 1200sec、条件 (B) では各点 12500sec である。なお、 $t_f = 0.3 \mu\text{sec}$ 付近のピークを打ち消すようにバックグラウンド (図 4.4 参照) を差し引いてある。

4.1.1.c で述べたように、 $1.3 \mu\text{sec}$ から $4 \mu\text{sec}$ の範囲に見られるピークは、セレンイオン Se_n^{z+} の価数/原子数比 z/n に帰属させることができる。この帰属についても、図中に示した。前節で示したスペクトルと同様、 z/n が整数の位置にピークが見られ、半整数の位置には $z/n = 0.5$ の非常に小さいものを除いてピークは見られない。また、吸収端の低エネルギー側では吸収係数が小さいために信号強度が小さく、S/N 比が良くないのに対して、吸収端の高エネルギー側では吸収係数が大きくなり、S/N 比も比較的良くなっている。しかし、前節で示したスペクトルに比べて測定時間が短いため、S/N 比が十分でなく、ピーク

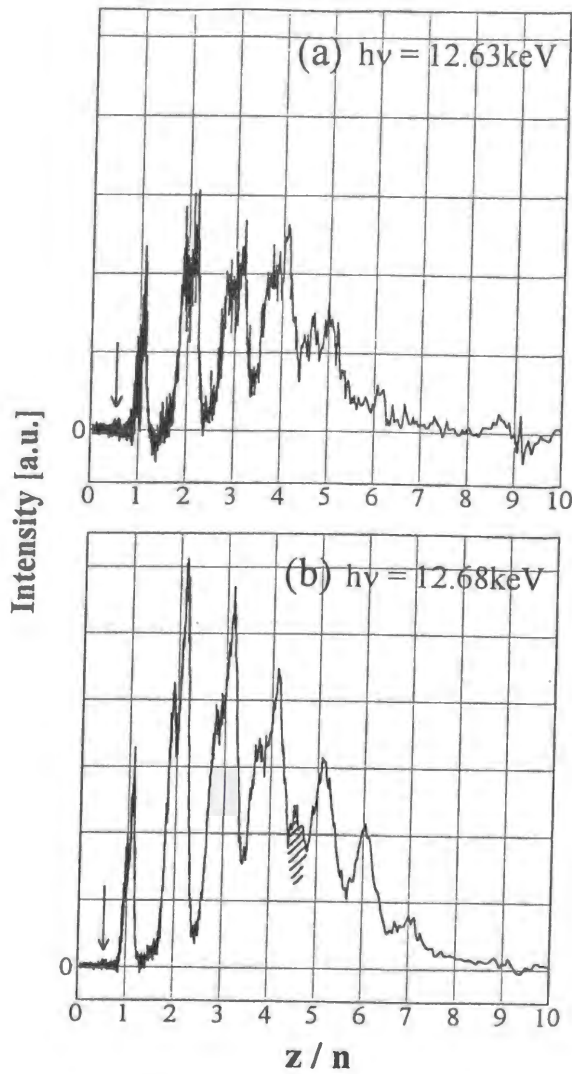


図4.7 z/n に対してプロットした
PEPICO スペクトル (Se_2)
(a) 12.63keV、(b)12.68keV

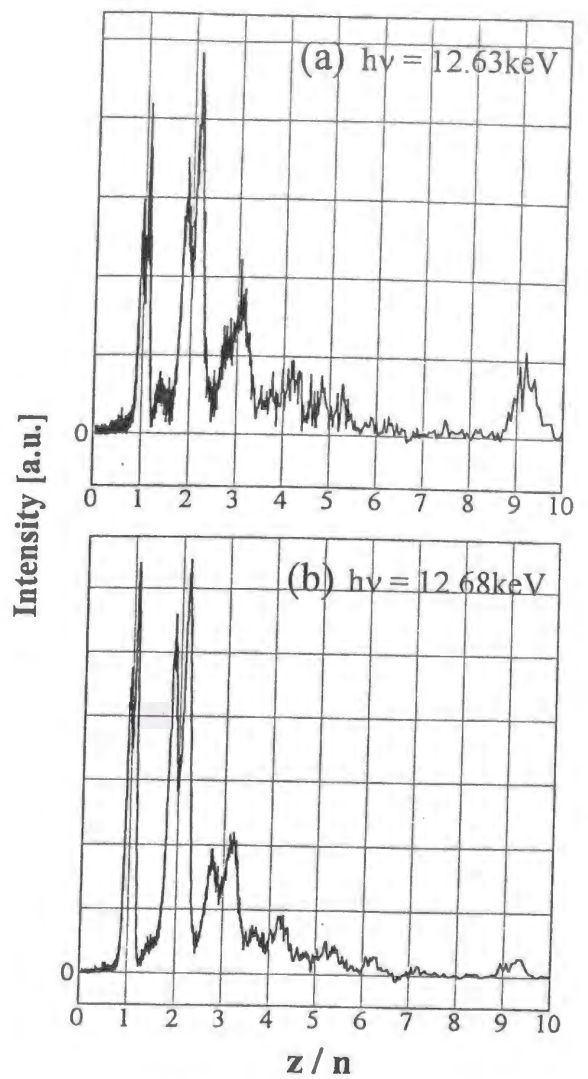


図4.8 z/n に対してプロットした
PEPICO スペクトル ("Se5")
(a) 12.63keV、(b)12.68keV

分裂は微候が見られるものの明瞭ではない。

次に、飛行時間 t_f を価数/原子数比 z/n に変換したスペクトルを示す。図4.11が条件(A)で測定したスペクトル、図4.12が条件(B)で測定したスペクトルである。

4.1.2.b ピークの積分強度および Se_2 、"Se5" の寄与の分離

PEPICO スペクトルのエネルギー依存性については、主にピークを積分した強度に対して議論を行う。条件(A)のビームに対してX線エネルギー $h\nu$ において測定されたPEPICOスペクトルの z/n に相当するピークの積分強度を $I_A(h\nu, z/n)$ 、条件(B)のものを $I_B(h\nu, z/n)$ と表す。さらに積分強度の総和 $I_A^{\text{tot}}(h\nu)$ 、 $I_B^{\text{tot}}(h\nu)$ を、

$$I_A^{\text{tot}}(h\nu) = \sum_{z/n} I_A(h\nu, z/n), \quad I_B^{\text{tot}}(h\nu) = \sum_{z/n} I_B(h\nu, z/n) \quad (4.3)$$

と定義する。図4.13に、 $I_A^{\text{tot}}(h\nu)$ および $I_B^{\text{tot}}(h\nu)$ をX線のエネルギーに対してプロットしたものを示す。 $I_A^{\text{tot}}(h\nu)$ 、 $I_B^{\text{tot}}(h\nu)$ どちらも、12.64keV 以下では小さい値を取り、12.653keV

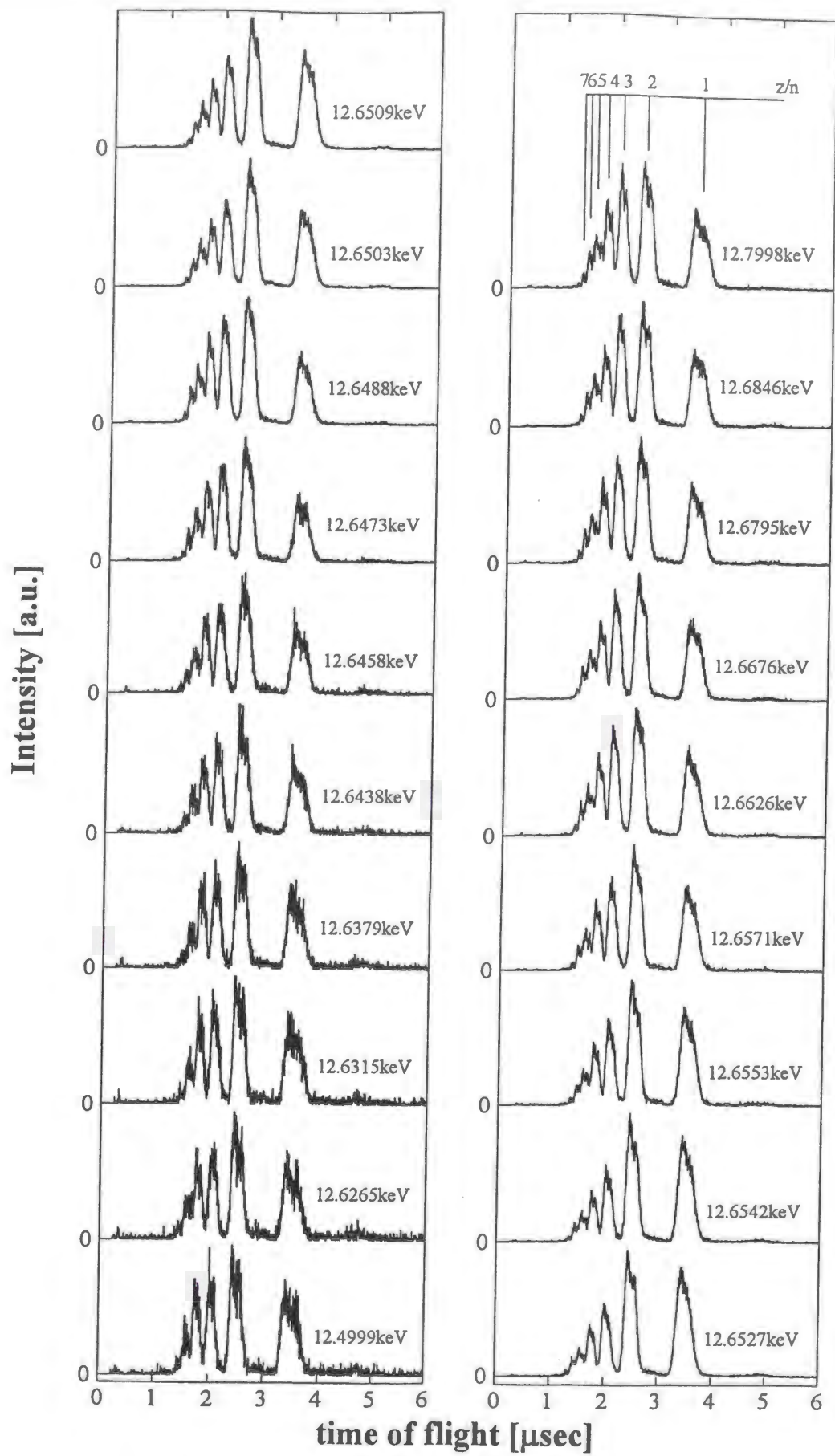


図 4.9 飛行時間に対してプロットした PEPICO スペクトル (条件(A))

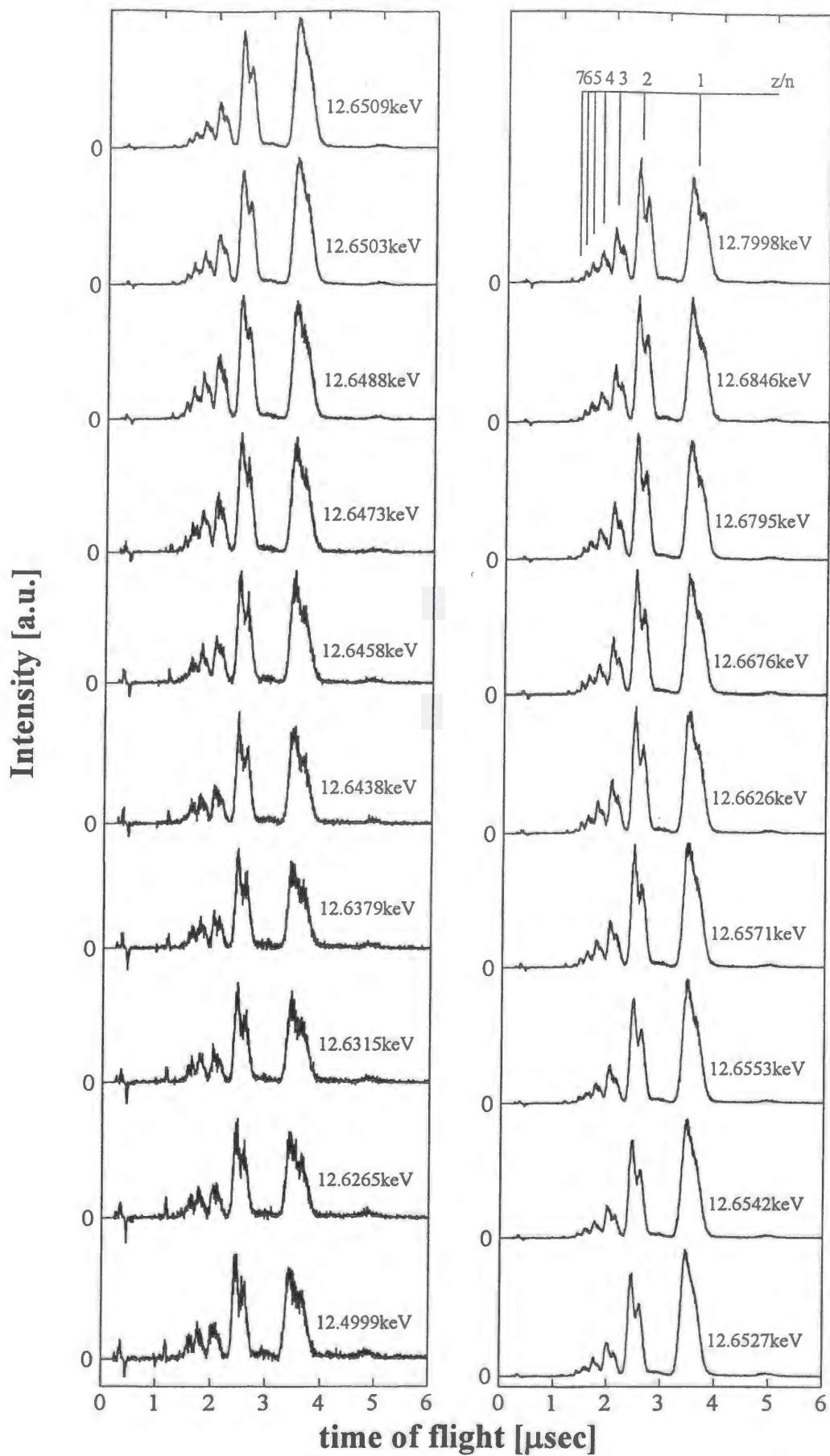


図 4.10 飛行時間に対してプロットした PEPICO スペクトル (条件(B))

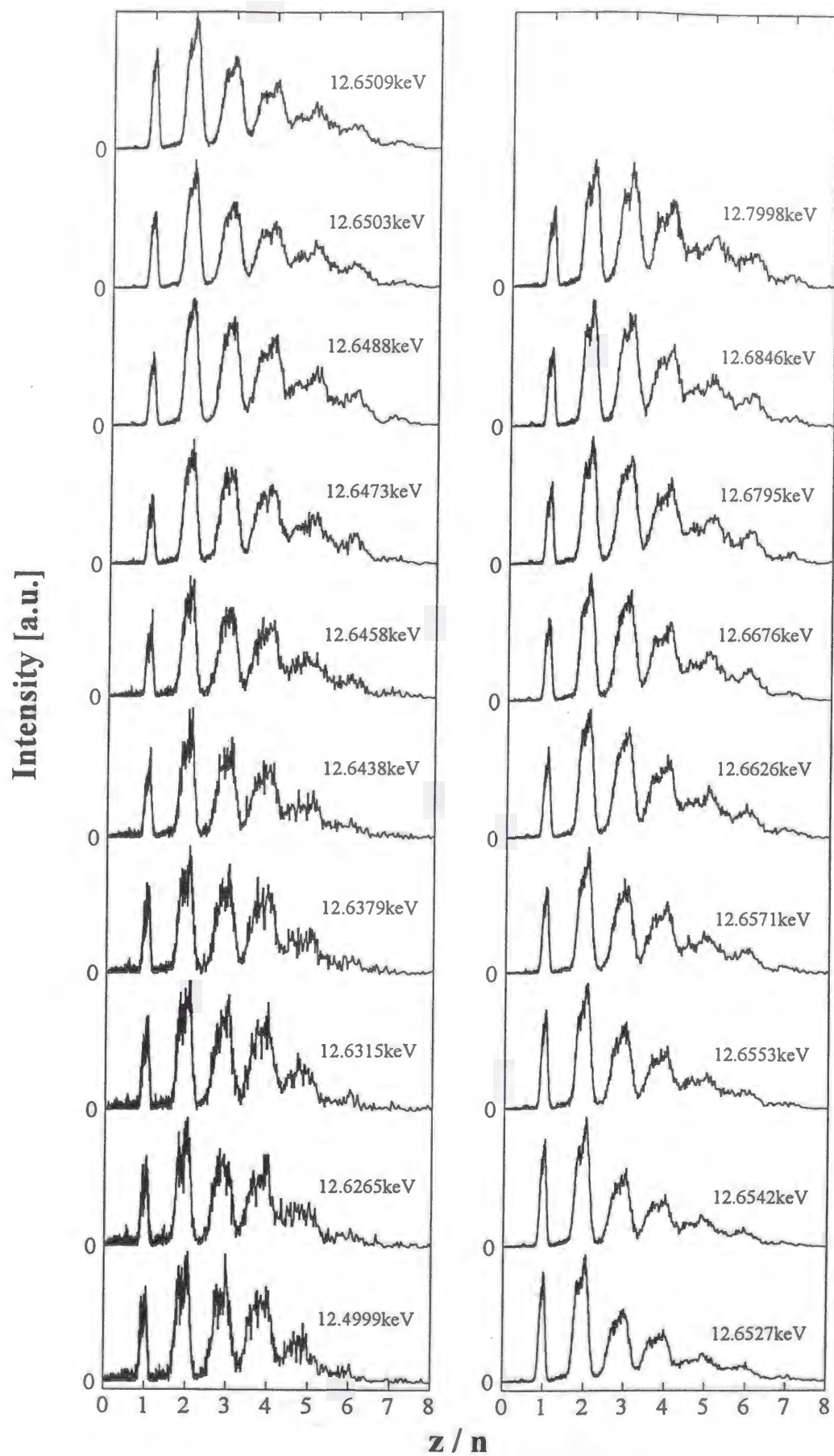


図 4.11 z/n に対してプロットした PEPICO スペクトル (条件(A))

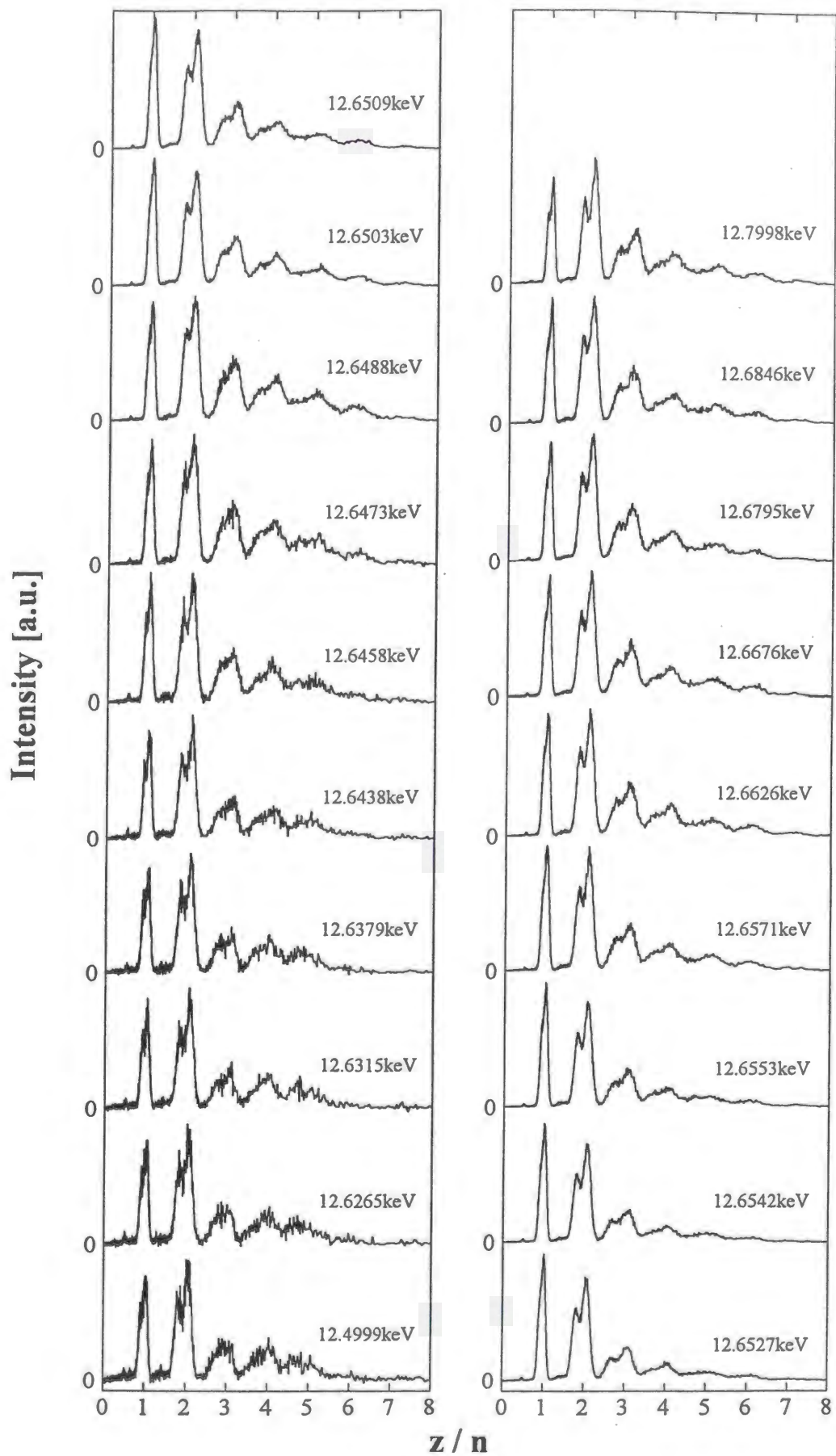


図 4.12 z/n に対してプロットした PEPICO スペクトル (条件(B))

付近で第1ピークをなした後、12.655keV 付近の極小をはさんで第2ピークを形成する。さらに第1ピークの形状は、条件(A)では条件(B)に比べて背が低く、低エネルギー側から立ち上がっている。このような特徴は、図3.1で示したTIYスペクトルと良く一致しており、 $I_A^{\text{tot}}(h\nu)$ 、 $I_B^{\text{tot}}(h\nu)$ は吸収係数に比例すると考えることができる。

$I_A(h\nu, z/n)$ 、 $I_B(h\nu, z/n)$ における Se_2 、 $“\text{Se}_5”$ の寄与は、式(4.2)と同様に

$$\begin{cases} I_A(h\nu, z/n) = 0.62I_2(h\nu, z/n) + 0.38I_5(h\nu, z/n) \\ I_B(h\nu, z/n) = 0.10I_2(h\nu, z/n) + 0.90I_5(h\nu, z/n) \end{cases} \quad (4.4)$$

と書けるので、これを解くことにより Se_2 、 $“\text{Se}_5”$ の寄与 $I_2(h\nu, z/n)$ 、 $I_5(h\nu, z/n)$ を抽出することができる。ここで $I_N(h\nu, z/n)$ は、 Se_N から生じた z/n のピークの積分強度である。分離の際の規格化は、 $I_A^{\text{tot}}(h\nu)$ と $I_B^{\text{tot}}(h\nu)$ の吸収端におけるジャンプを等しくすることによっておこなった。上で述べたように積分強度の総和はTIYの振る舞いと良く一致し、吸収係数に比例するので、この規格化はXANESスペクトルの分離の際の規格化と等価である。

まず、積分強度の総和 $I_N^{\text{tot}}(h\nu)$ すなわち

$$I_N^{\text{tot}}(h\nu) = \sum_{z/n} I_N(h\nu, z/n) \quad (4.5)$$

について調べる。図4.14(a)に●で $I_2(h\nu, z/n)$ を示した。図中の実線は、TIY法により測定された Se_2 のXANESスペクトルである。PEPICOスペクトルのピーク積分強度の総和とTIYは非常によい一致を示していることが分かる。同様に図4.14(b)に●で $I_2(h\nu, z/n)$ を、実線でTIY法による $“\text{Se}_5”$ のXANESスペクトルを示すが、こちらも非常に良く一致している。このことは、X線のエネルギーによらずPEPICO測定が正しく行われていることを示す。具体的には、X線吸収により放出される光電子のエネルギーが大きくなっても検出効率が低下していないことや、false coincidence による影響がほとんどないことを示している。

4.1.2.c 積分強度とそのエネルギー依存性： Se_2

図4.15に Se_2 のPEPICOスペクトルの各ピークの積分強度 $I_2(h\nu, z/n)$ をX線のエネルギーに対してプロットした。12.500keVでの積分強度は12.64keV付近での測定値のほぼ延長上にあり、12.800keVの積分強度も12.68keV付近のデータの延長上にある。また、図4.14に示したように、 $I_2(h\nu, z/n)$ の総和が Se_2 のTotal Ion Yield (TIY) と一致するので、 $I_2(h\nu, z/n)$ はPartial Ion Yield (PIY) と考えても良い。

図中に示したエラーバーには、バックグラウンドの見積もりに関する誤差、ピークの積分強度を求める際の積分範囲の誤差、測定したスペクトルを Se_2 と $“\text{Se}_5”$ の寄与に分離する際に用いた式(4.4)の係数の誤差、各ピーク強度の統計誤差が考慮されている。

図4.16に、図4.15の吸収端近傍の拡大図を示す。どのピークの積分強度も12.645keV付近から立ち上がり、ピークを形成した後、高エネルギー側ではほぼ一定になる。すなわち、全体的にはXANESスペクトルに類似した形状を示している。これは、ピーク強度が吸収

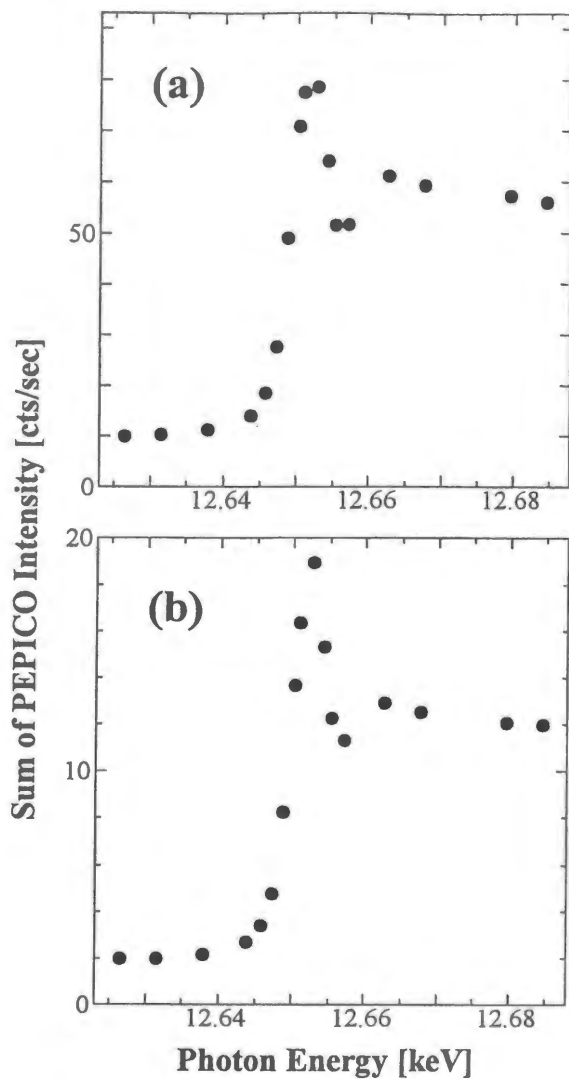


図 4.13 積分強度の総和のエネルギー依存性
(a): 条件(A) (b): 条件(B)

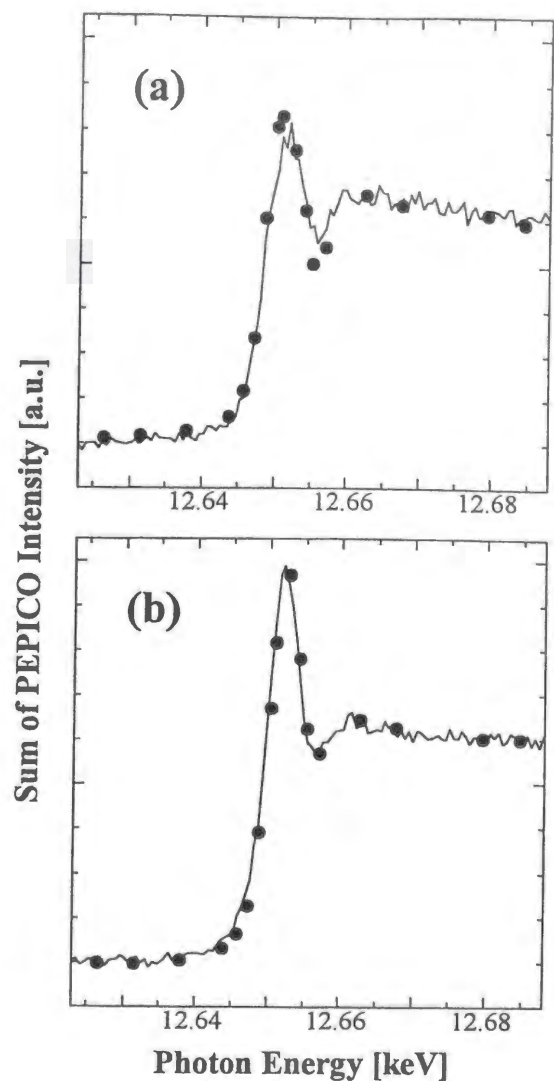


図 4.14 積分強度の総和のエネルギー依存性と
TIY による XANES スペクトルの比較
(a): Se_2 (b): " Se_5 "

係数を反映しているためである。しかし、細かい構造では、各ピークによって振る舞いが異なっている。 $z/n = 1$ の強度は 12.653keV で顕著なピークを形成し、 12.658keV より高エネルギー側ではほぼ一定値をとる。 12.653keV におけるピークの高さは、高エネルギー側での値の約3倍である。 $z/n = 2$ では、 12.651keV にある第一ピークと 12.662keV 付近のブロードな第二ピークが見られ、 12.655keV 付近には小さいくぼみが見られる。 $z/n \geq 3$ においても、 12.651keV にあるピークと 12.655keV 付近のへこみ、高エネルギー側のプラトーは共通しているが、 z/n の増加と共にへこみは深くなり、プラトーに対するピークの高さは低くなる。 $z/n = 7$ になると、ピークの高さはプラトーとほぼ等しくなっている。

4.1.2.d 積分強度とそのエネルギー依存性: " Se_5 "

図 4.17 に " Se_5 " の PEPICO スペクトルの各ピークの積分強度 $I_5(h\nu, z/n)$ を X 線のエネルギーに対してプロットした。図 4.8 より分かるように、" Se_5 " では価数の大きいイオンはほとんど見られないので、 $z/n \leq 5$ についてのみ考える。 12.500keV での積分強度は " Se_5 " に

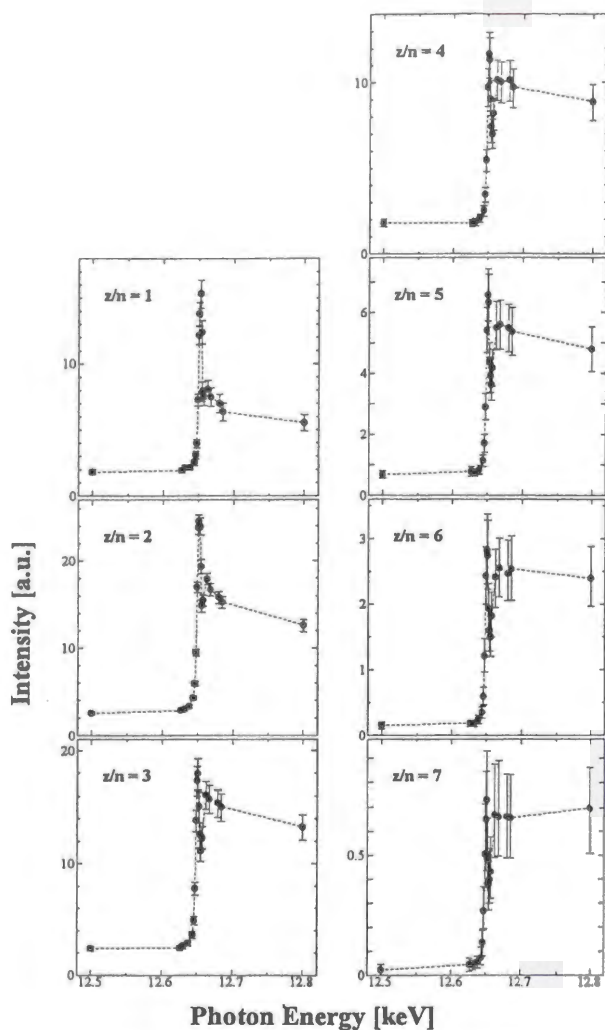


図 4.15 PEPICO ピークの積分強度のエネルギー依存性 (Se_2)

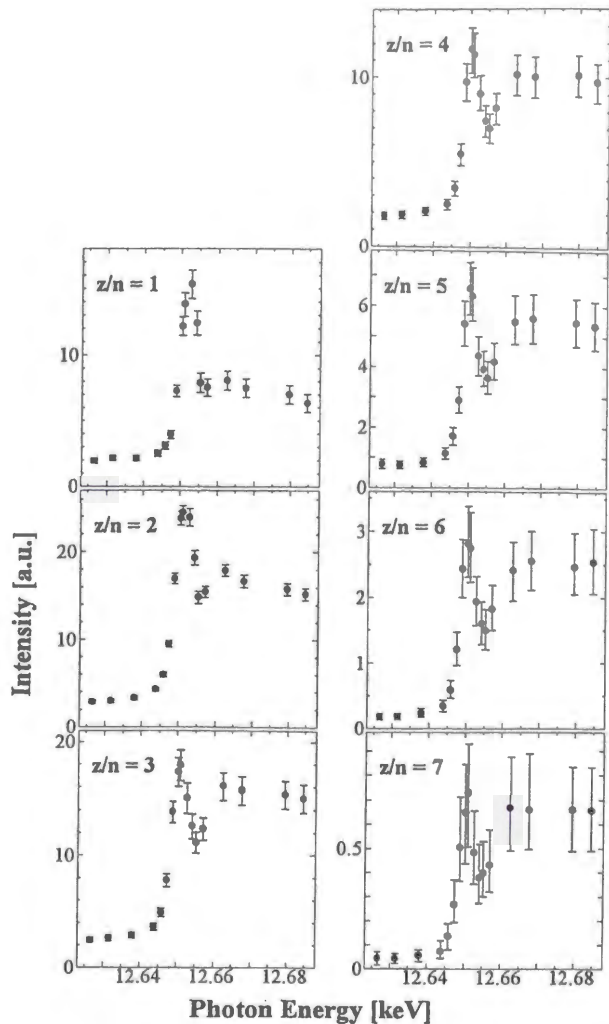


図 4.16 図 4.15 の吸収端付近の拡大図

においても 12.64keV 付近での測定値のほぼ延長上にあり、12.800keV の積分強度も 12.68keV 付近のデータの延長上にあることがわかる。図中のエラーバーは Se_2 の場合と同様に見積もられたものである。

図 4.18 に、図 4.17 の吸収端近傍の拡大図を示す。 $z/n = 1$ のピーク強度は、12.647keV 付近から立ち上がり、12.653keV でピークを形成した後、12.657keV 付近の小さなへこみを経て、高エネルギー側ではほぼ一定値になる。12.653keV におけるピークの値は、高エネルギー側の値の約 2 倍である。12.653keV 付近のピークと、それに続くへこみ、高エネルギー側のプラトーという大まかな形状は各ピークの積分強度に共通だが、プラトーに対するピークの高さは z/n が大きくなると共に低くなり、12.657keV 付近のへこみは深くなってゆく。このような z/n 依存性は、 Se_2 の PEPICO スペクトルの場合と類似している。

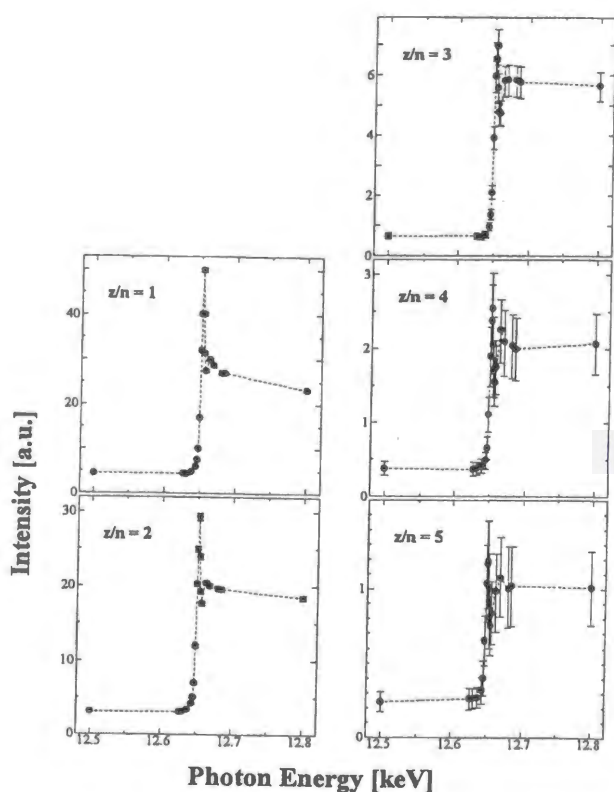


図 4.17 PEPICO ピークの積分強度のエネルギー依存性 ("Se₅")

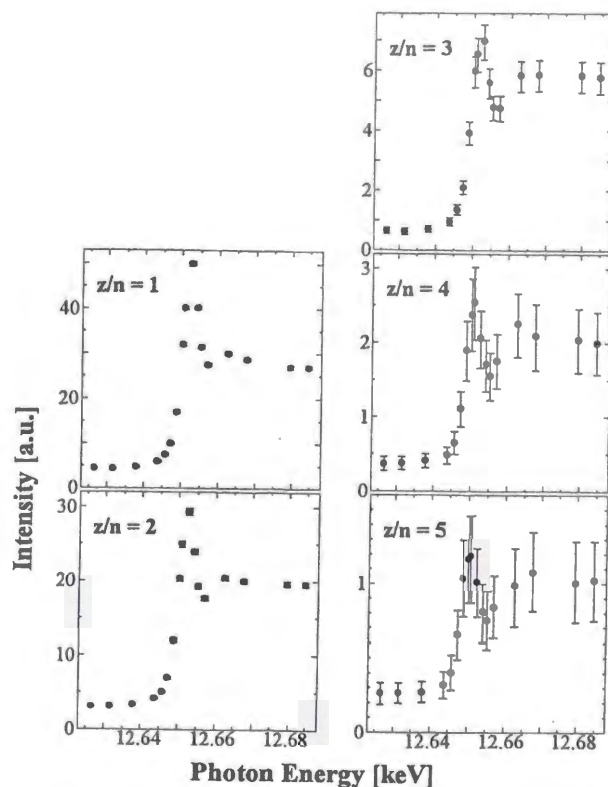


図 4.18 図 4.17 の吸収端付近の拡大図

4.2 考察

本節では、4.1.1 で示した結果から PEPICO スペクトルの解釈を行い、それに基づいて 4.1.2 で得られたエネルギー依存性について考察を行っていく。

4.2.1 PEPICO スペクトルの解釈

4.2.1.a 多価イオン生成

図 4.7、図 4.8 に示したように、PEPICO スペクトルのピークが z/n が整数の位置に見られることは、明らかに X 線吸収により多価イオンが生じることを示している。さらに、 z/n が半整数の位置にピークが見られないことから、検出されたイオンは二量体などの分子イオンではなく、完全に解離している ($n = 1$) ことが分かる。すなわち、X 線を吸収したクラスターは、1 原子からなる多価イオン Se^{z+} となって検出されており、このイオンを特徴づける量として z/n ではなく z を用いることができる。

X 線を吸収して内殻に生じた空孔は、外殻から電子が遷移してくることによって埋めら

れるが、この過程として光子を放出する輻射遷移と電子を放出する (shake 過程等も含めた広い意味での) Auger 遷移が起こりうる。深いエネルギー準位に生じた空孔の緩和では輻射遷移が、浅い準位の空孔の緩和では Auger 遷移が支配的であることが分かっている [24]。セレンの場合、K 殻の空孔は中間的なエネルギー領域に属し、輻射遷移と Auger 遷移がほぼ等確率で起こるのに対し、L 殻よりも上の準位の空孔については、ほとんどが Auger 過程を通じて緩和することが知られている [24]。Auger 遷移は外殻の電子が内殻空孔を埋めるときの余剰エネルギーで、電子を放出するので、Auger 遷移が起きる度に空孔が1つずつ増加する。したがって、X線を吸収して内殻に空孔を生じたセレンクラスターは、このような Auger 遷移をカスケード的に繰り返す (vacancy cascade) ことにより、価電子軌道からも電子が抜けた多価イオンを生成する。

4.2.1.b ピーク幅とピーク分裂

vacancy cascade によって生じた多価イオンクラスターは、強いクーロン反発ポテンシャルにより、エネルギー的に不安定になる。このため多価イオンクラスターは解離を起こすが、この際放出されるイオンはクーロン反発エネルギーにより大きな初速度を持って飛び出す。このような解離をクーロン爆発 (Coulomb explosion) という。PEPICO スペクトル中のピークに見られたピーク分裂やピーク幅は、クーロン爆発によって放出されるイオンが大きな初速度を持つことによると考えられる。放出されたイオンが検出器方向の初速度を持つ場合、検出器に到達するまでの飛行時間は短くなる。逆に、検出器とは反対方向の初速度を持つ場合は飛行時間が長くなる。このため同じ価数のイオンであっても、初速度の大きさやその方向によって飛行時間に差が生じ、これがピークの幅が広がる原因となる (図 4.19)。これに対して、検出器と垂直方向の初速度を持つ場合には、イオンが検出面から外れて検出されない (図 4.20)。このようなイオンは初速度の検出器方向成分は小さいため、ピークの中心付近に相当し、これらが検出されないことによりピークの中心が欠損してピークが分裂することになる。このように、イオンが大きな初速度を持つために、飛行時間スペクトルにピーク分裂やピーク幅の広がりが生じる現象は、分子がクーロン爆発を起こす場合にはよく見られる [63–67, 70]。本節では、簡単なモデルを仮定してピーク分裂やピーク幅を計算し、測定されたスペクトルとの比較を行っていく。

まず実験から得られたスペクトル中のピーク幅、ピーク分裂を求める方法について述べる。ピーク幅の求め方の例として、図 4.21 に横軸を飛行時間 t_f としたときの Se_2 の PEPICO スペクトル (図 4.5) の拡大図を示す。いま注目する $t_f = 1.46 \mu\text{sec}$ 付近のピークは、両側のピークと重なっており、正確なピーク幅が求めにくい。以下のようにして最大幅と最小幅を決める。ピークの両側を直線で近似して、その延長が横軸 (PEPICO 強度ゼロ) と交わる2点の間の距離を求め、これをピークの最大幅とする。また、スペクトルの曲線が、近似した直線から離れていく点の間の距離 (時間差) をピークの最小幅と考える。これにより求めた最大幅は、ピークの重なりを考慮していないため本来のピーク幅より大きく、最小幅は逆に本来の値より小さいと考えられるが、これらをエラーの上端および下端とし、その平均値をピーク幅の測定値と考えることにする。一方、ピークの分裂に関しては、ダブルピークの2つの極大値の間の距離として求める。このようにして求めたピーク分裂 $S(z)$ 、

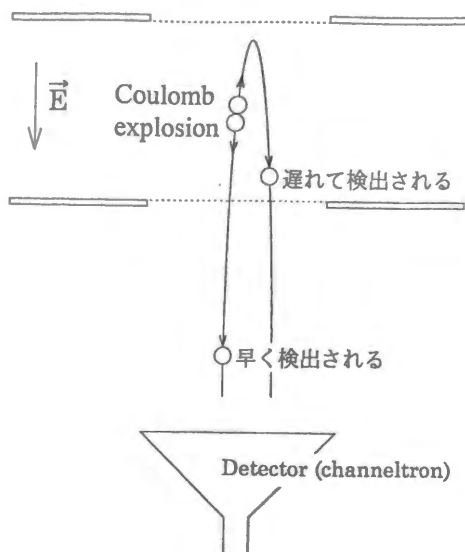


図 4.19 ピーク幅が生じる原因の概念図

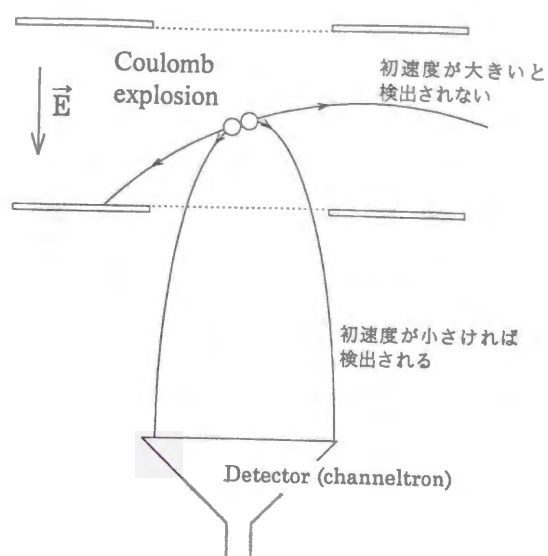
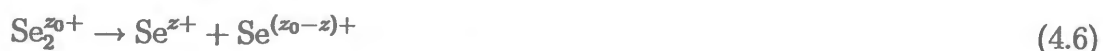


図 4.20 ピーク分裂が生じる原因の概念図

ピーク幅 $W(z)$ を図 4.22 に示した。

次にピーク分裂、ピーク幅の計算を行うが、簡単な場合として、 Se_2 から生じた多価イオン $\text{Se}_2^{z_0+}$ のクーロン爆発すなわち



について考えていく。計算は以下の仮定に基づいて行う。

- クーロン爆発は、内殻空孔が vacancy cascade により完全に緩和してから起こる。
- クーロン爆発の際の電荷間距離は、中性 Se_2 の原子間距離 2.16\AA [114] に等しい。

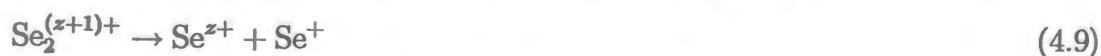
$\text{Se}_2^{z_0+}$ のクーロン爆発により放出される 2 つのイオンは、つねに質量が等しいため、それらの初速度は逆方向で大きさが等しくなる。2 つのイオンの運動エネルギーの和が、クーロン爆発前に多価イオンクラスターに蓄えられたクーロン反発エネルギーに等しいことから、

$$2 \times \frac{1}{2} M v_1^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z(z_0 - z)e^2}{d} \quad (4.7)$$

の関係が成り立つ。ここで、 v_1 は放出されたイオンの持つ初速度 (の大きさ)、 M はイオンの質量すなわちセレン原子の質量、 d はクーロン爆発前の電荷間距離である。まず、ピークの分裂について考える。図 4.20 に示したように、初速度 v_1 が検出器方向と角度 θ をなしているとき、時間 t_f だけ飛行したときに検出面 (半径¹ r_{eff}) のちょうど縁の部分に到達する条件は、

$$t_f \cdot v_1 \sin \theta = r_{\text{eff}} \quad (4.8)$$

となる。ピーク分裂は、検出できないイオンによって生じるので、初速度が小さいにもかかわらず検出されない条件を調べればよい。クーロン爆発によって Se^{z+} を生じるような反応のうち、最も初速度の小さくなるものは、 $z_0 = z + 1$ とした



¹電場による収束の効果等があるため、実際の半径とは異なる

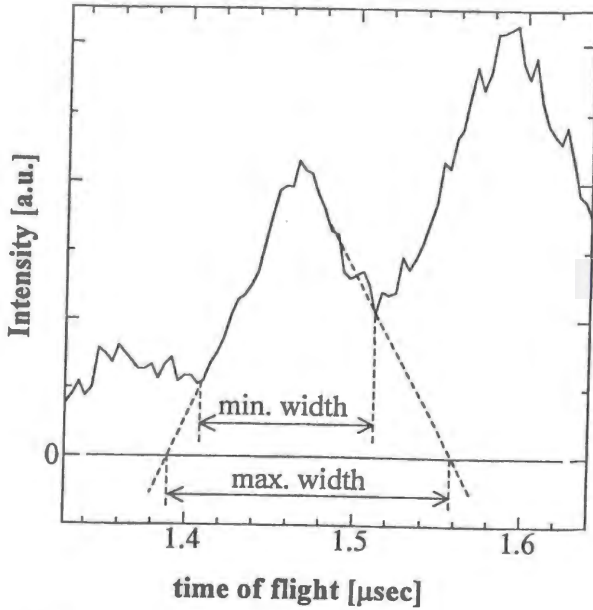


図 4.21 ピーク幅の求め方(図 4.5(a)の拡大図)

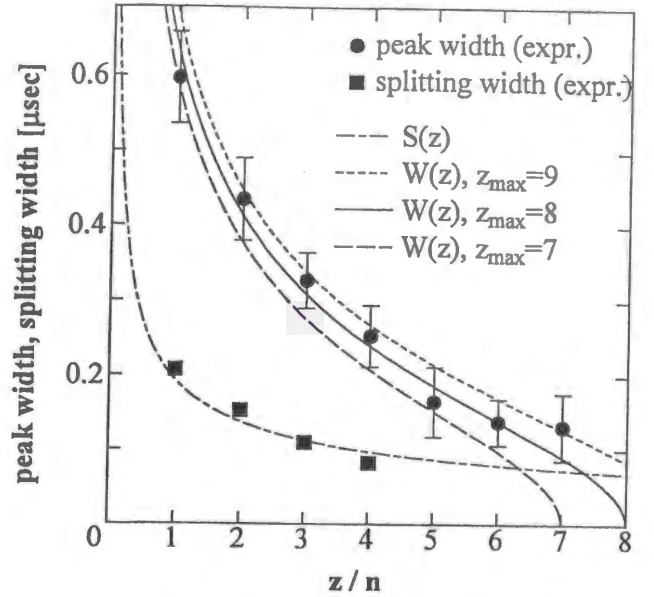


図 4.22 ピーク分裂およびピーク幅の実験値(実点)と計算値(曲線)の比較

であり、このときの初速度 v_{\min} は式 (4.7) によって求められる。このとき、検出されるイオンの持つ初速度の検出器方向成分のうち、最小のものの絶対値は $v_{\min} \cos \theta$ で与えられる。ピーク分裂 $S(z)$ は $\pm v_{\min} \cos \theta$ を持つイオンの飛行時間の差に相当し、式 (2.4) から考えて

$$S(z) = 2 \left(\frac{M}{zeE_1} \right) v_{\min} \cos \theta = \frac{\cos \theta}{E_1} \sqrt{\frac{M}{\pi \epsilon_0 d}} \frac{1}{z} \quad (4.10)$$

を得ることができる。このモデルが正しければ、検出器と垂直方向の初速度を持つイオンの検出効率は小さくなり、ピークの積分強度についての議論への影響が考えられる。しかし、検出効率の低下はイオンの価数 z にあまり依存しないことが分かっており、強度に関する議論に支障はない。

ピーク幅は、最も飛行時間の長いイオンと短いイオンによって決まるので、最大の初速度 v_{\max} を与えるクーロン爆発過程



について考えればよい。ここで、 z_{\max} はクーロン爆発前の電荷の最大値である。ピーク幅 $W(z)$ は、初速度 $\pm v_{\max}$ を持つイオン間の飛行時間差であるから、式 (2.4)、(4.7) を用いて

$$W(z) = \frac{2Mv_{\max}}{zeE} = \frac{1}{E} \sqrt{\frac{M}{\pi \epsilon_0 d}} \frac{z_{\max} - z}{z} \quad (4.12)$$

と表される。

式 (4.10) により計算したピーク分裂 $S(z)$ を図 4.22 中に鎖線で示した。実験値とは、 $z \leq 4$ の範囲で良く一致しており、上記の仮定に基づく計算が妥当であると考えられる。式 (4.12) により計算したピーク幅 $W(z)$ についても図 4.22 中に示した。 $W(z)$ の計算値は、

$z_{\max} = 7, 8, 9$ の3通りについての値が図中に示されており、 $z_{\max} = 8$ で実験値を最も良く再現していることが分かる。 $z_{\max} = 8$ という値は、PEPICOスペクトル中に見られるイオンの最大の価数が $z = 7$ であるということからも妥当であると考えられる。また、中性 Se_2 は図 3.3にも示したように、 $(\sigma)^2(\pi)^4(\pi^*)^2$ という価電子構造を持ち、 $[(\text{結合軌道にある電子数}) - (\text{結合軌道にある電子数})]/2$ で定義されるボンドオーダーは 2 である。このような Se_2 をイオン化して $\text{Se}_2^{z_0+}$ としたとき、 $z_0 = 8$ において価電子軌道の電子が全てなくなり、ボンドオーダーが 0 となって結合は存在しなくなる。したがって、vacancy cascade によって生じる空孔が、クーロン爆発前には価電子軌道に存在していると考え、 $z_0 = 8$ では $\text{Se}_2^{z_0+}$ 必ず分裂することになり、 $z_{\max} = 8$ という結果と良く一致する。

以上のように、 Se_2 の PEPICO スペクトル中のピークの分裂、ピーク幅は、

- クーロン爆発は、内殻空孔が vacancy cascade により完全に緩和してから起こる。

- クーロン爆発の際の電荷間距離は、中性 Se_2 の原子間距離 2.16\AA に等しい、

と考えることによって非常に良く説明でき、さらにクーロン爆発前の電荷の最大値についても妥当な値が得られる。クーロン爆発による飛行時間スペクトルのピーク分裂、ピーク幅に関する従来の研究では、ほとんどが $\theta = 0^\circ$ と 180° のイオンのみが検出される条件で実験を行い、 $W(z)$ について議論している。有限の θ を持つイオンについては装置の配置等に強く影響されるため、あまり議論されておらず、Ben-Itzhak ら [66] によってイオン化位置により検出される θ の条件が異なることに着目した議論が行われているのみである。これに対し我々の議論では、イオン化位置はクラスタービームと X 線ビームが交差する中心部分に固定して、クーロン爆発前の多価イオンクラスターが様々な価数を持つことに重点が置かれている。

また、“ Se_5 ” の PEPICO スペクトルにおけるピーク分裂、ピーク幅は Se_2 のものと近い値を示すが、“ Se_5 ” のクーロン爆発過程はより複雑であると考えられる。すなわち、 z/n が半整数の位置にはピークが見られないため、最終的には完全に原子的 ($n = 1$) なイオンに解離していると考えられるが、その解離が一度に起こるのか、段階的に起こるのかも分かっていない。したがって、上記のような計算を行うことは、現段階では難しい。

4.2.1.c 検出されたイオンの価数分布

ここでは、PEPICO スペクトルのピークの強度、すなわち検出されるイオンの価数分布について、実験から求めた値と簡単なモデルに基づく計算値の比較を行う。吸収係数の変化による効果を除くため、積分強度 $I_N(h\nu, z)$ を総和 $I_N^{\text{tot}}(h\nu)$ で規格化した分岐比

$$B_N(h\nu, z/n) = I_N(h\nu, z/n) / I_N^{\text{tot}}(h\nu) \quad (4.13)$$

に対して議論を行う。実際に Se_2 の PEPICO スペクトルのピークを積分して得られた分岐比を図 4.23 に、“ Se_5 ” について得られた分岐比を図 4.24 に実点でエラーバー (4.1.2.c 参照) を付けて示した。

検出されるイオンの価数分布を計算するにあたり、内殻空孔が vacancy cascade により完全に緩和した後にクーロン爆発が起こることを仮定する。この仮定は、4.2.1.b で用いた 1 番目の仮定と同じである。このとき、分岐比 $B_N(h\nu, z)$ は、

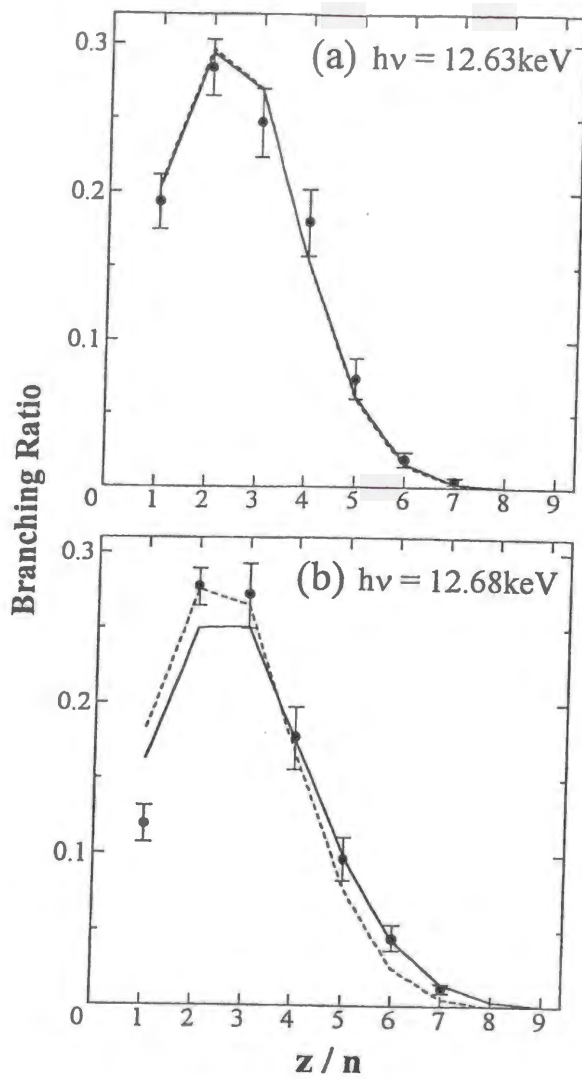


図 4.23 Se_2 から Se^{z+} への分岐比の実験値(実点)と計算値(折線)の比較
点線は $z_{\text{max}}=8$ としたときの計算値

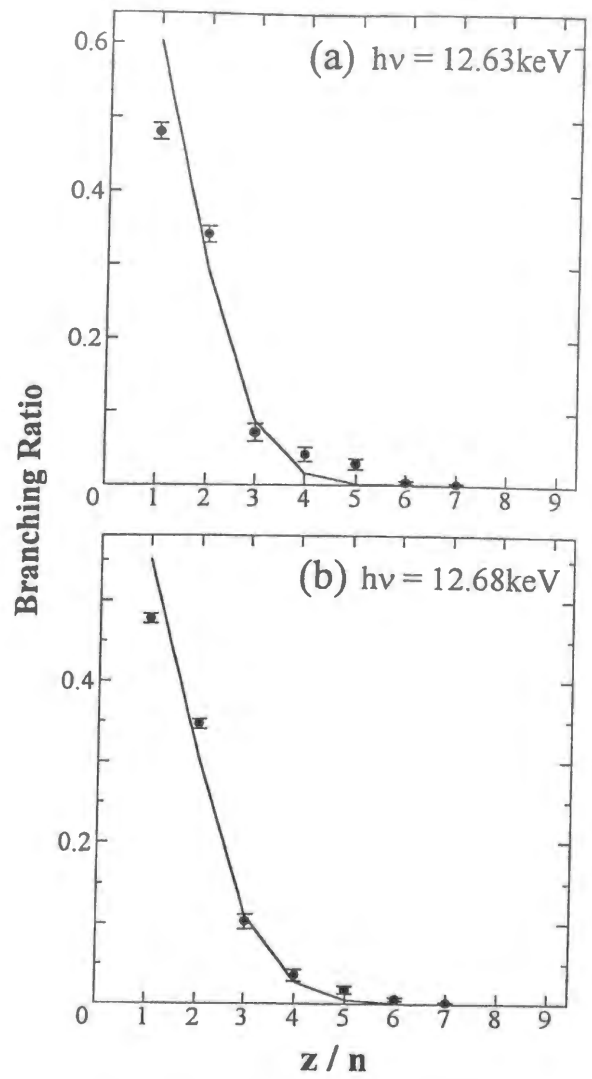


図 4.24 " Se_5 " から Se^{z+} への分岐比の実験値(実点)と計算値(折線)の比較

$$B_N(h\nu, z) = A \sum_{z_0} f_N(h\nu, z_0) p_N(z_0, z). \quad (4.14)$$

と書くことができる。ここで、 $f_N(h\nu, z_0)$ は中性 Se_N から X 線吸収後の vacancy cascade により z_0 価のイオン $\text{Se}_N^{z_0+}$ が生じる確率である。また、 $p_N(z_0, z)$ は、多価イオンクラスター $\text{Se}_N^{z_0+}$ のクーロン爆発により Se^{z+} が生じる、すなわち



の過程が起きる確率である。 A は分岐比に直すための規格化因子である。

まず $f_N(h\nu, z_0)$ について考える。本実験では X 線吸収により最初に生じる空孔は主に K 殻や L 殻に位置するため、N 殻に価電子軌道を持つセレンでは、様々な経路を通じて複雑な vacancy cascade が起きることが予想される。しかし、セレンについて $f_N(h\nu, z_0)$ を与えるようなデータは現在のところ存在しないため、内殻の電子構造の等しいクリプトンのデータを代わりに用いる。似たような手法として O_2 の Auger 遷移について酸素と内殻構造の等しいネオンと比較した例 [83] が見られるが、酸素に比べて内殻での遷移の寄与が大きくな

z_0	$f(h\nu, z_0)$	
	L 吸収領域	K 吸収領域
1	1.3	1.6
2	3.3	2.4
3	7.3	5.8
4	20.9	16.2
5	23.3	18.1
6	22.5	16.5
7	15.2	14.1
8	5.0	12.4
9	1.0	8.6
10		3.4
11		0.8

表 4.1
クリプトンの内殻イオン化により生じるイオンの価数分布[58]

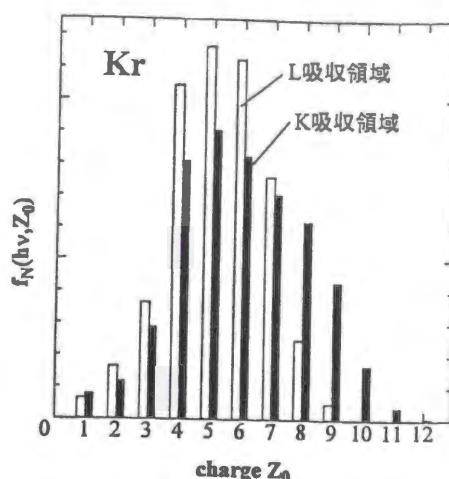


図 4.25

るセレンでは、より妥当性が増すと考えられる。また、内殻での遷移が vacancy cascade の素過程の大部分を占めるため、価電子状態すなわちクラスターサイズによる影響は小さいと考えられる。そこで $f_N(h\nu, z_0)$ は N に依存しないと仮定して、単に $f(h\nu, z_0)$ と書くことにする。内殻空孔を持つクリプトンの vacancy cascade については実験的、理論的に詳しく調べられており [58]、vacancy cascade 後の価数分布も分かっている。Krause ら [58] によりクリプトンに対して実験的に調べられた、K 殻をイオン化するエネルギーでの価数分布、L 殻をイオン化するエネルギーでの価数分布を表 4.1 および図 4.25 に示した。12.63keV における実験値と比較する際には L 殻をイオン化するエネルギーでの価数分布を、12.68keV における実験値と比較する際には K 殻をイオン化するエネルギーでの価数分布を $f(h\nu, z_0)$ として用いた。K 殻をイオン化するエネルギー領域においても、L 殻のイオン化は起きうるが、実験データにはその寄与も含まれるため、そのまま我々のモデルに適用することができる。

次に $p_N(z_0, z)$ について考える。最も簡単な場合として、 N 個の原子に z_0 の電荷が完全にランダムに分布すると仮定する。このように仮定した場合、 $p_N(z_0, z)$ は二項分布、すなわち

$$p_N(z_0, z) = \frac{z_0!}{z!(z_0 - z)!} \left(\frac{1}{N}\right)^z \left(\frac{N-1}{N}\right)^{z_0-z}. \quad (4.16)$$

によって表される。

以上の仮定をまとめると

- (i) クーロン爆発は、内殻空孔が vacancy cascade により完全に緩和してから起こる、
 - (ii) $f_N(h\nu, z_0)$ をクリプトンのデータで置き換える、
 - (iii) 電荷がクラスター内にランダムに分布する、
- となる。

このモデルに基づいて計算した branching ratio を、実験値と比較したものを図 4.23、図 4.24 に実線で示す。Se₂ のスペクトルの価数分布 (図 4.23)、“Se₈” のスペクトルの価数分布 (図 4.24) どちらにおいても、実験値と良く一致している。また、エネルギーが 12.63keV、

12.68keV と異なっても、良い一致を示す。特にクラスターのサイズによって著しく変化する価数分布を、上記のような非常に単純なモデルによって再現できたことは重要であり、モデルの妥当性を示している。電荷がクラスター内にランダムに分布するという仮定が成り立つのは、自由空間に孤立しているクラスターにおいては、エントロピーを大きくする効果が重要であるためと考えられる。

以上のように単純なモデルによって、価数分布を比較的良く再現することができたが、 $1 \leq z \leq 3$ の範囲では実験値と計算値に若干のずれが見られる。これらは3つの仮定を適宜に修正することにより改善される可能性がある。例えば仮定 (i) については、クーロン爆発後にも vacancy cascade が進行する可能性を考慮することや、仮定 (ii) については 4.2.1.b の結果に対応して $z_{\max} = 8$ とすることなどである。また、仮定 (iii) については、電荷間の反発エネルギーや、大きいクラスターではクラスター全体には電荷が分配されないことを考慮した方が良いかもしれない。ここでは、クーロン爆発前の電荷の最大値 $z_{\max} = 8$ とした場合のみ考える。このような場合の計算結果を図 4.23 に点線で示した。12.68keV での価数分布で $z = 2, 3$ の値には多少の改善が見られるが、大きな変化はない。これは、 $f(h\nu, z_0)$ が $z_0 = 5$ 付近で極大になり、 $z_0 > 8$ では急速に減少しているためであり、ピーク幅から求めた $z_{\max} = 8$ と最も単純なモデルとが矛盾しないことを示している。

4.2.1.d 非共鳴領域での脱励起過程：まとめ

共鳴吸収領域から十分に離れたエネルギーでは、X線吸収により内殻電子の直接イオン化が起こると考えられる。本節では、このような非共鳴領域で測定した PEPICO スペクトルを理解するために、いくつかの簡単な仮定をおくことにより、スペクトル中のピーク幅やピーク分裂、ピーク強度の分布などを計算し、実験との比較を行った。その結果、非共鳴領域での脱励起過程は、

- 内殻空孔が電子的に完全に緩和した後に解離 (クーロン爆発) が起こる、
 - セレンとクリプトンでは、内殻空孔の緩和過程 (vacancy cascade) がほぼ等しい、
 - (Se₂ の場合) クーロン爆発の際の電荷間距離は、中性での原子間距離に等しい、
 - クーロン爆発の際に、電荷はクラスター内にランダムに分布する、
- と考えることにより理解できた。

4.2.2 PEPICO スペクトルのエネルギー依存性

4.2.2.a 積分強度および分岐比のエネルギー依存性

4.1.2.c で述べたように、PEPICO スペクトルのピーク積分強度のエネルギー依存性は、イオンの価数 z によって異なっている。このようなエネルギー依存性の違いを明瞭にするために、 $z = 1$ のピークと $z = 5$ のピークの強度を重ねてプロットしたのが図 4.26 である。 z が大きくなったときに第1ピークが高エネルギー側に移動し、プラトーでの強度と比較して第1ピークが小さくなっていることが分かる。

このような違いをより詳しく調べるために、

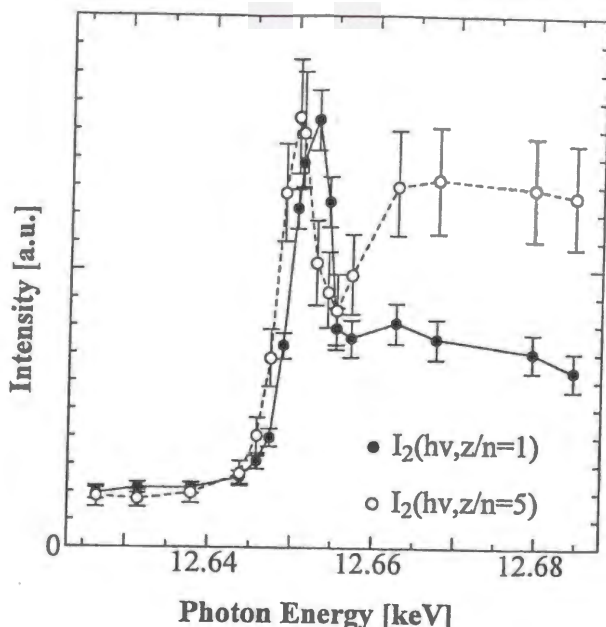


図 4.26 $I_2(h\nu, z=1)$ と $I_2(h\nu, z=5)$ の比較

$$B_N(h\nu, z) = I_N(h\nu, z) / I_N^{\text{tot}}(h\nu) \quad (4.17)$$

により定義される分岐比 (branching ratio) について考える。ここで、 $I_N^{\text{tot}}(h\nu)$ は吸収係数に比例することが分かっているので (図 4.14 参照)、分岐比は X 線吸収後に各イオンがどのような割合で生成されるのかを示す量となる。

図 4.27 に、 Se_2 から各ピークへの分岐比 $B_2(h\nu, z)$ を X 線のエネルギーに対してプロットした。まず $z=1$ のピークへの分岐比 $B_2(h\nu, z=1)$ について述べるが、 $z=1$ は最も顕著な振る舞いを示すので、12.65 keV 付近の拡大図を図 4.31 にも示してある。 $B_2(h\nu, z=1)$ は 12.66 keV より高エネルギー側では徐々に 0.12 へ収束してゆき、12.68 keV 以上ではエネルギーに依存しないほぼ一定値 (図中の点線) を取る。また、12.64 keV より低エネルギー側では 0.19 に近づき、やはり一定になる。これに対して 12.65 keV 付近ではエネルギー依存性が激しく、2 つの特徴的な構造を持つ。すなわち、12.648 keV 付近において極小になり、12.653 keV 付近で極大値を取る。12.653 keV における極大は非常に顕著で、12.64 keV より低エネルギー側での値よりも大きくなり、このエネルギー領域での最大値となる。一方で 12.648 keV の極小では、12.68 keV より高エネルギー側における値とほぼ等しくなる。

$z \geq 2$ についても、図 4.27 中に点線で示したように、12.64 keV 以下および 12.66 keV 以上で一定値に近づいていくという点は共通しているが、12.65 keV 付近での振る舞いは z によって異なる。 $z=2$ の分岐比では、12.648 keV 付近に構造は見られず、12.653 keV 付近の極大のみが見られる。これに対して、 $z=3, 4$ では逆に、12.653 keV 付近で分岐比が極小値をとる。さらに $z \geq 5$ になると、再び 12.648 keV 付近にも構造が見られるようになり、12.648 keV 付近で極大を、12.653 keV 付近で極小を示す。 $z \geq 5$ の分岐比のこのような振る舞いは、 $z=1$ の分岐比のちょうど逆の傾向であり、12.648 keV 付近の極大は 12.68 keV より高エネルギー側における値とほぼ等しくなる。

測定を行ったエネルギー範囲は、分岐比の振る舞いによって、以下の 3 つの領域に分けることができる。

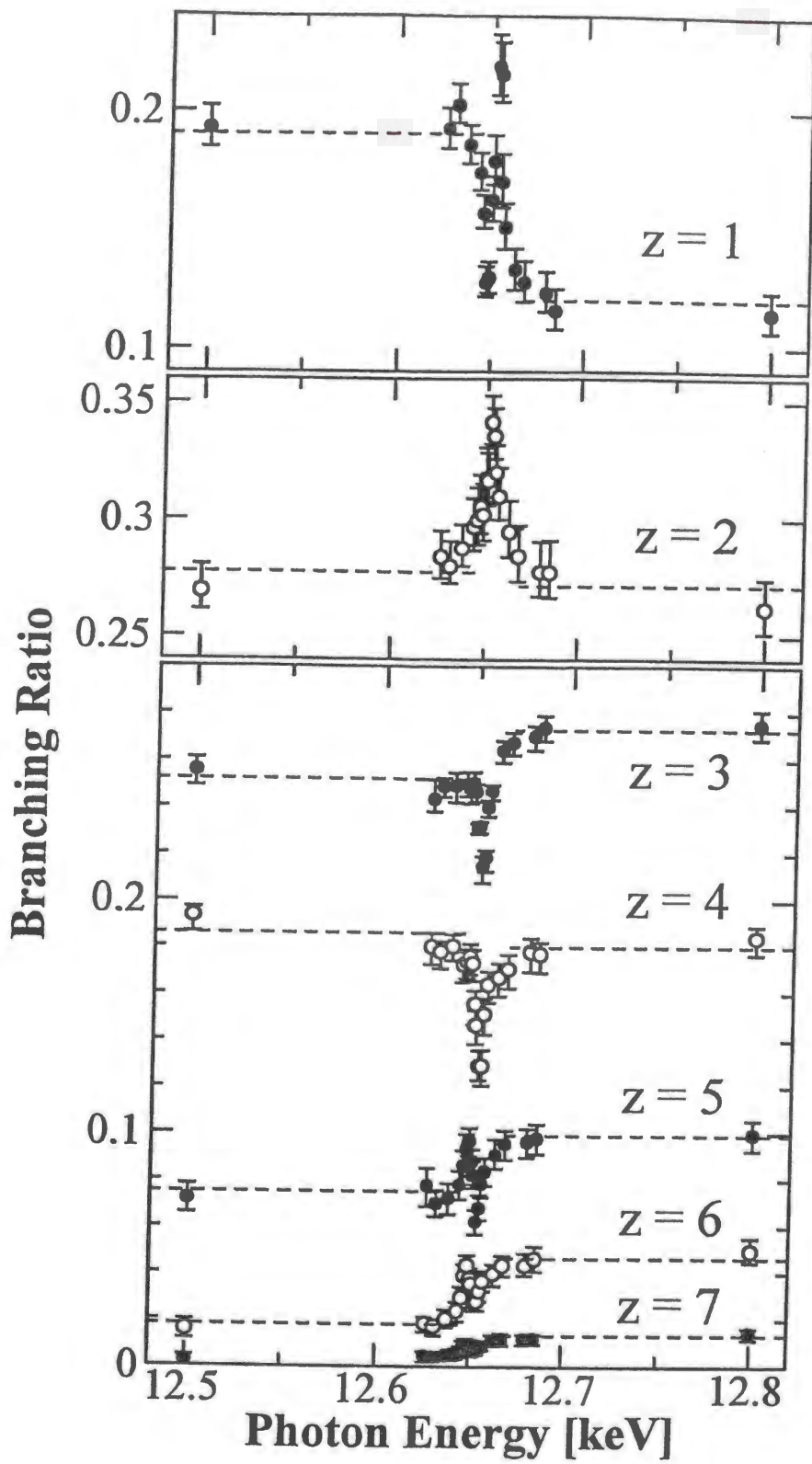


図 4.27 Se_2 から Se^{z+} への分岐比 $B_2(h\nu, z)$ のエネルギー依存性

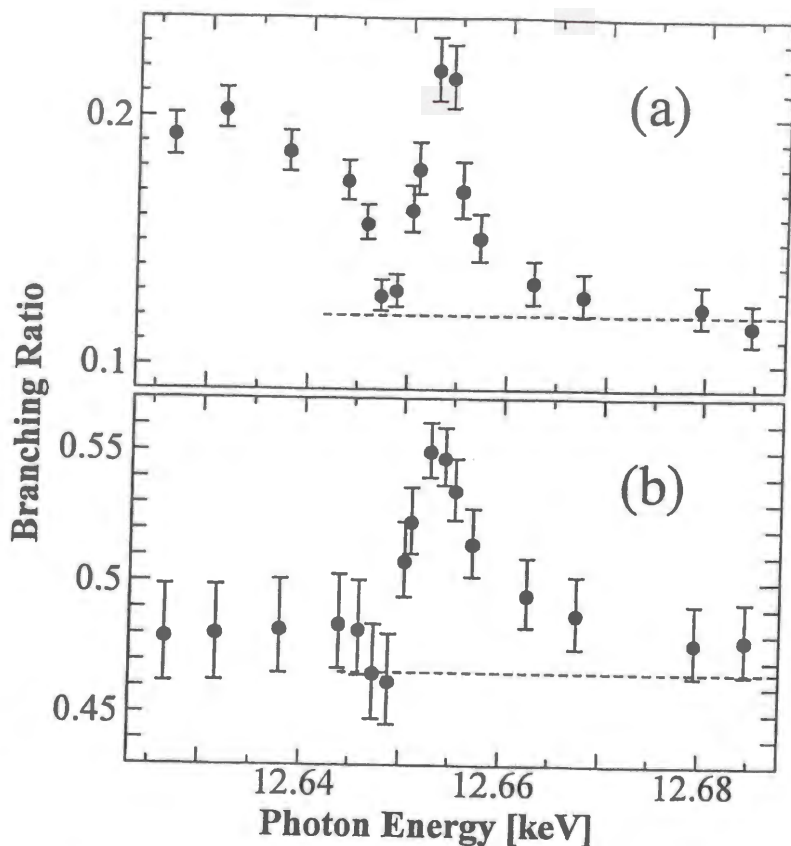


図 4.28

(a) : $B_2(h\nu, z=1)$ の吸収端付近の拡大図

(b) : $B_5(h\nu, z=1)$ の吸収端付近の拡大図

- (I) 12.64keV 以下 エネルギー依存性小さい
- (II) 12.64-12.66keV 顕著なエネルギー依存性が見られる
- (III) 12.65keV 以上 エネルギー依存性小さい

領域 (I)、(II)、(III) それぞれの典型的なエネルギー、12.632keV、12.653keV、12.680keV における Se_2 から Se^{z+} への分岐比を図 4.29(a) に示す。12.632keV、12.680keV における分岐比は、それぞれのエネルギーでより長時間測定を行った場合 (図 4.23) と良く一致しているが、12.653keV では価数の小さいイオン Se^+ 、 Se^{2+} の割合が増加していることが分かる。

次に、“ Se_5 ” から各イオンへの分岐比 $B_5(h\nu, z)$ を図 4.30 に示す。どのピークの方岐比においても、12.64keV より低エネルギー側および 12.66keV より高エネルギー側では、誤差の範囲内で一定値へと収束していく。それに加えて、 Se_2 の場合と同様、12.65keV 付近でのみ著しいエネルギー依存性を示す。 Se_2 との相違点は、12.65keV 付近のエネルギー依存性の様相に見られる。特に $z=1$ では顕著な相違が見られるため 12.65keV 付近の拡大図を図 4.28 に示したが、 $B_5(h\nu, z=1)$ は 12.653keV 付近に極大を 1 つ持つのみであり、12.648keV 付近には誤差範囲内の小さなへこみが見られるにすぎない。 $z=2$ では、12.653keV 付近で微妙ながら極小を示し、 $z=4, 5$ では比較的大きな極小を示している。 $z=3$ においてのみ、12.648keV 付近でエラーバー以上の構造が見られ、これは $z=1$ の小さなへこみと関係している可能性があるが、このような構造の生じる原因については不明である。

“ Se_5 ” の分岐比の振る舞いも、 Se_2 の場合と同様、エネルギーによって 3 つの領域に分けられる。12.632keV、12.653keV、12.680keV における “ Se_5 ” から Se^{z+} への分岐比を図 4.29(b) に示す。“ Se_5 ” からの分岐比も、12.653keV においては価数の小さい Se^+ の割合が増加することを示している。

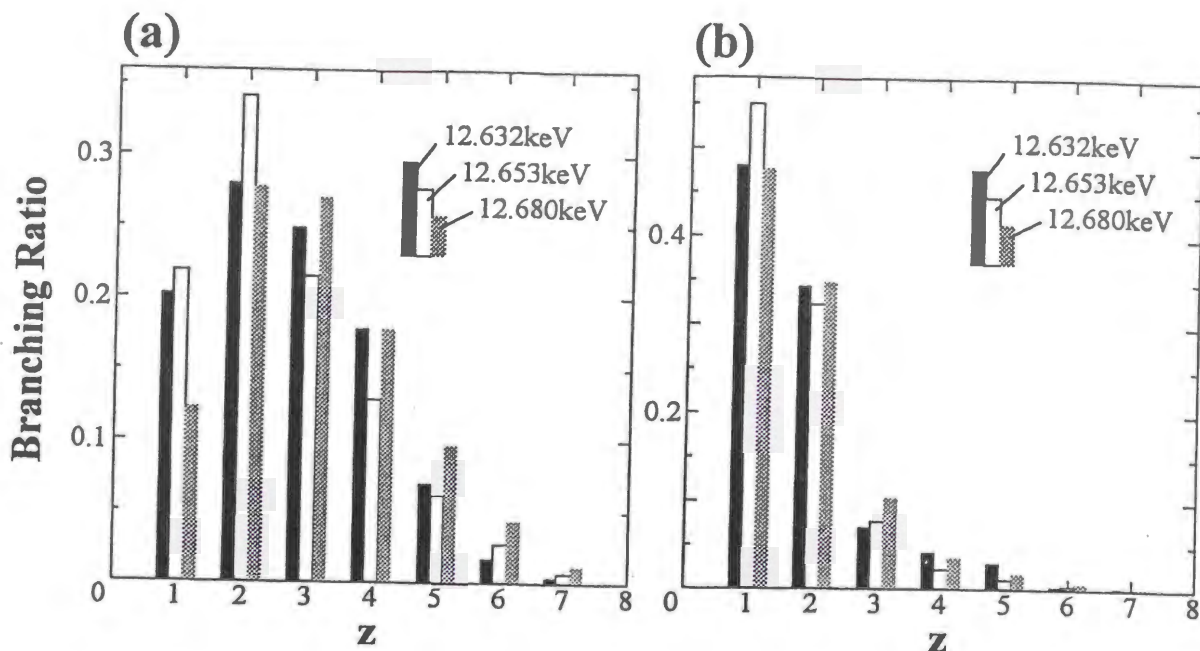


図 4.29 12.632keV(領域 I)、12.653keV(領域 II)、12.680keV(領域 III)での分岐比の比較
(a) : Se_2 からの分岐比、(b) : " Se_5 " からの分岐比

4.2.2.b 分岐比の振る舞いとその帰属 : XANES との関係

図 4.1 に示したように、XANES スペクトルには、

- (I) 第 1 ピークより低エネルギー側の吸収係数の小さい領域、
 - (II) 第 1 ピーク、
 - (III) 第 1 ピークの高エネルギー側で吸収係数の大きい領域、
- の 3 つの領域が存在し、それぞれ

- (I) $1s$ 電子の励起が起きない領域 (主に L 殻のイオン化が起きる)、
- (II) $1s$ 電子を非占有軌道へ励起することによる共鳴吸収が起きる領域、
- (III) $1s$ 電子を真空準位 (連続状態) へと励起する直接イオン化が起きる領域、

に対応することが分かっている。一方、4.2.2.a で述べたように、PEPICO スペクトルの振る舞いも 3 つの領域に分けることができる。本節では、XANES スペクトルと比較することによって、PEPICO スペクトルの振る舞いについて考える。

X 線のエネルギーが 12.66keV 以上の領域では、 Se_2 、" Se_5 " どちらの PEPICO スペクトルにおいても分岐比のエネルギー依存性は小さい。このエネルギー領域は、主に K 殻の直接イオン化が起きる領域に対応している。直接イオン化の際には、X 線吸収により与えられたエネルギーとイオン化エネルギーの差は、光電子の運動エネルギーとして放出されることが考えられる。したがって、X 線吸収によって生じる励起状態はエネルギーに依存せず、PEPICO スペクトルのエネルギー依存性も小さくなる。X 線のエネルギーが 12.64keV 以下の領域も、主に L 殻の直接イオン化が起るため、同様の理由でエネルギー依存性が小さくなるものと思われる。

図 4.31 に、 Se_2 の XANES スペクトルと Se_2 から $z=1$ への分岐比 $B_2(h\nu, z=1)$ のエネルギー依存性を並べて示す。分岐比が顕著なエネルギー依存性を示す領域は、XANES

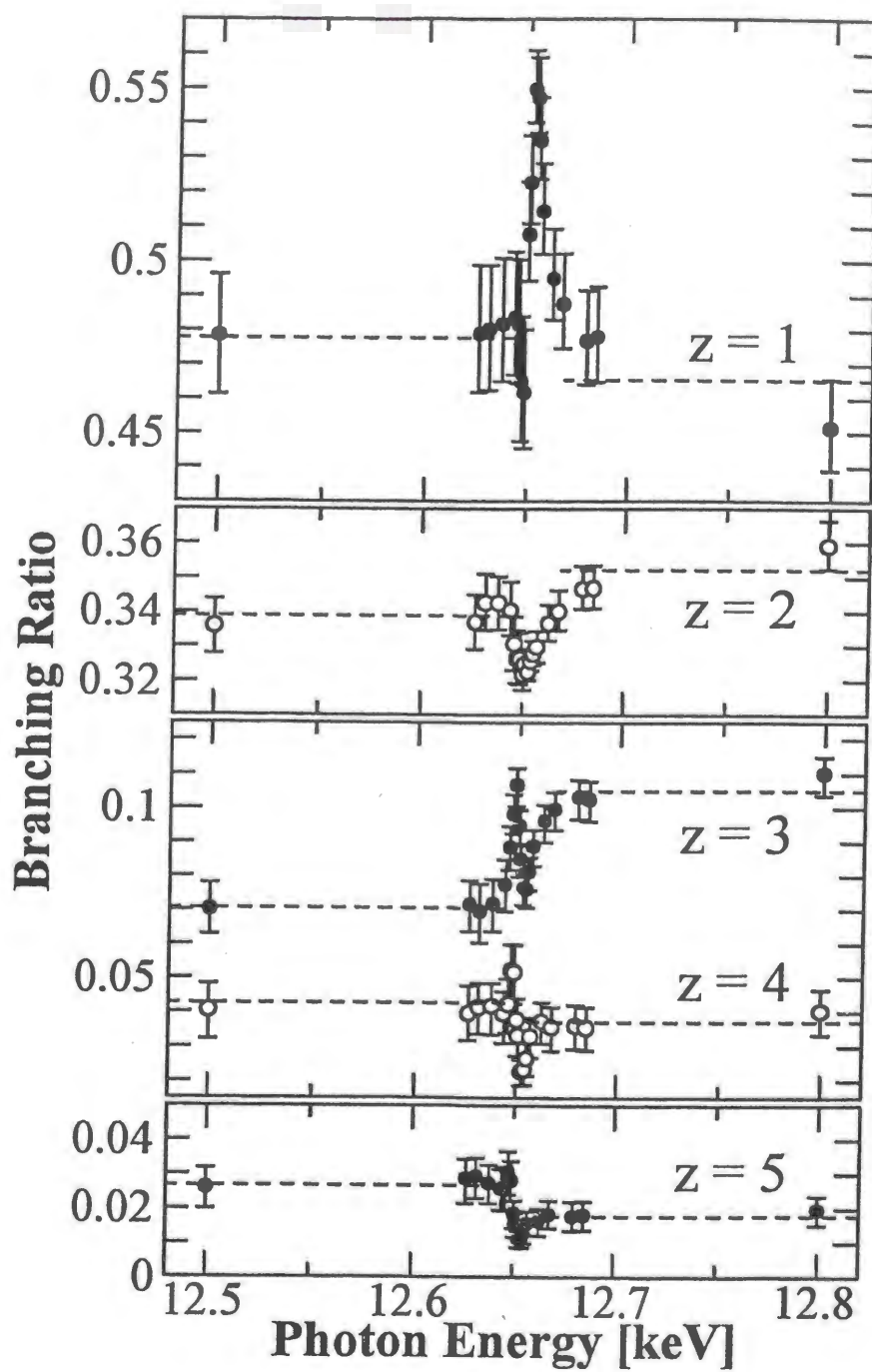


図 4.30 "Se5" から Se^{2+} への分岐比 $B_5(h\nu, z)$ のエネルギー依存性

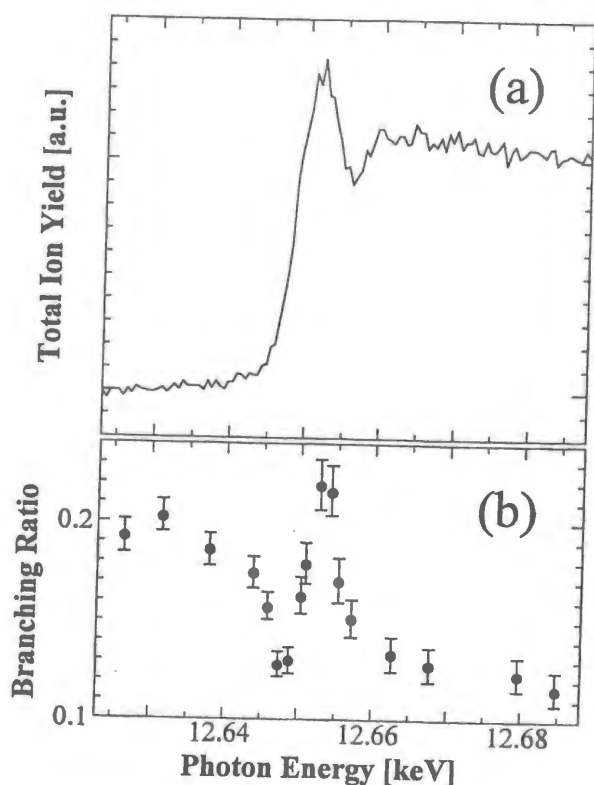


図 4.31 $B_2(h\nu, z=1)$ と Se_2 の XANES の比較

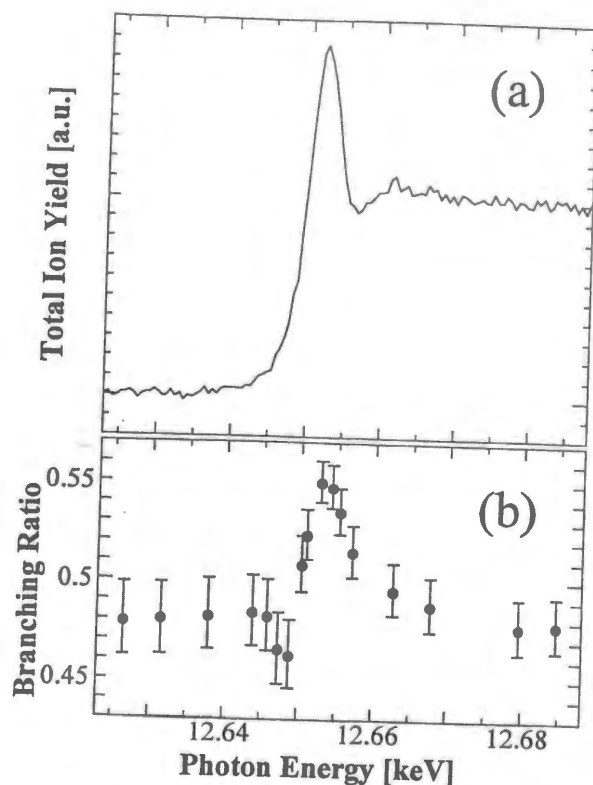


図 4.32 $B_5(h\nu, z=1)$ と "Se₅" の XANES の比較

スペクトルの第1ピーク、すなわち共鳴吸収の起こる領域に対応している。このことから分岐比に見られる構造は共鳴吸収によるものと考えることができる。 Se_2 の XANES スペクトルでは第1ピークが低エネルギー側に広がっており、これは π^* 共鳴吸収と σ^* 共鳴吸収が重なっていることで説明できた。これに対して分岐比では明瞭に2つの構造が見られ、12.648 keV 付近で極小を、12.653 keV 付近で極大を示す。これらの構造が π^* 共鳴、 σ^* 共鳴に対応していると考えられ、帰属としては、低エネルギー側にある 12.648 keV の構造が π^* 共鳴、高エネルギー側すなわち 12.653 keV の構造が σ^* 共鳴であると思われる。

図 4.32 に "Se₅" について、XANES スペクトルと $z=1$ への分岐比 $B_5(h\nu, z=1)$ のエネルギー依存性との比較を示す。やはり XANES スペクトルの第一ピークに相当するエネルギーで、分岐比に構造が見られていることが分かる。 $B_2(h\nu, z=1)$ には2つの構造が見られたのに対して、 $B_5(h\nu, z=1)$ には12.653 keV 付近での極大しか見られていない。このことは 3.2 で述べた XANES スペクトルの解釈、すなわち "Se₅" の共鳴吸収は σ^* 共鳴のみからなることと符合している。12.653 keV 付近における $B_2(h\nu, z)$ の振る舞いと $B_5(h\nu, z)$ の振る舞いは良く対応しており、両者が同じ共鳴吸収によるものとする解釈を裏付けている。またこれらは、 σ^* 共鳴領域では $z=1$ の分岐比が増加することを示しているが、それについては次節で考察を行うことにする。

分岐比のエネルギー依存性に見られる構造が、共鳴吸収に帰属されたので、次にそこか

ら求められる共鳴のエネルギーについて考える。 $B_N(h\nu, z=1)$ の極大、極小を共鳴のエネルギーとすると、 Se_2 の π^* 共鳴吸収のエネルギーは 12.648keV、 σ^* 共鳴吸収のエネルギーは 12.653keV と見積もられる。同様に “ Se_5 ” の σ^* 共鳴吸収のエネルギーも 12.653keV と見積もられる。したがって、 $1s$ 電子のイオン化ポテンシャル (12.658keV [113]) に対する共鳴吸収のエネルギーは、 Se_2 の π^* 共鳴吸収が -10eV、 σ^* 共鳴吸収が -5eV となり、“ Se_5 ” の σ^* 共鳴吸収が -5eV となる。 Se_2 の共鳴吸収のエネルギーを、XANES の差スペクトルから見積もった共鳴吸収のエネルギー、小杉による MR-SDCI 法を用いた理論計算の結果と比較したものを表 4.2 に示す。これらの値は良く一致しており、PEPICO スペクトルのエネルギー依存性の解釈が XANES スペクトルと矛盾なくおこなわれていることを示している。

表 4.2 Se_2 の共鳴吸収のエネルギー

^a $B_2(h\nu, z=1)$ より求めたもの、^bXANES の差スペクトルより求めたもの、^cMR-SDCI 法による計算結果[120]

	this work ^a [eV]	this work ^b [eV]		calculated ^c [eV]
π^*	-10.0±0.5	-9.3±0.5	π^*	-8.04
			σ^* (quartet)	-5.36
σ^*	-5±1	-6±1	σ^* (doublet)	-4.26
			π^* +shake-up	-3.56

1.2でも述べたように、軽元素に関しては σ^* 共鳴のエネルギーは詳しく調べられており、 σ 結合している原子の原子量の和 Z や、結合距離 R によって σ^* 共鳴のエネルギーが決まることが分かっている [44]。図 4.33 に、軽元素についての調べられた σ^* 共鳴エネルギーの Z 依存性、 R 依存性を示す。図中には、本研究により $B_N(h\nu, z)$ から得られた Se_2 、“ Se_5 ” の σ^* 共鳴のエネルギーも加えてある。 Z は Se_2 、“ Se_5 ” どちらについても 68 であり、原子間距離は Se_2 では 2.16Å [114]、“ Se_5 ” についてはゼオライト中のセレンクラスターについてのデータ [85] から 2.35Å と見積もられる。図にあるように、 Se_2 、“ Se_5 ” の σ^* 共鳴のエネルギーは他のデータの延長上にあり、軽元素についての結果とも矛盾しない結果が得られたことが分かる。

4.2.2.c σ^* 共鳴吸収後の脱励起過程

前節で述べたように、 σ^* 共鳴吸収領域では $z=1$ の分岐比が増加することが分かっている。他のイオンの分岐比の振る舞いについても調べるために、 σ^* 領域での分岐比の変化率 $D_N(\sigma^*, z)$ を以下のように定義する。

$$D_N(\sigma^*, z) = \frac{B_N(\sigma^*, z) - B_N(K, z)}{B_N(K, z)} \quad (4.18)$$

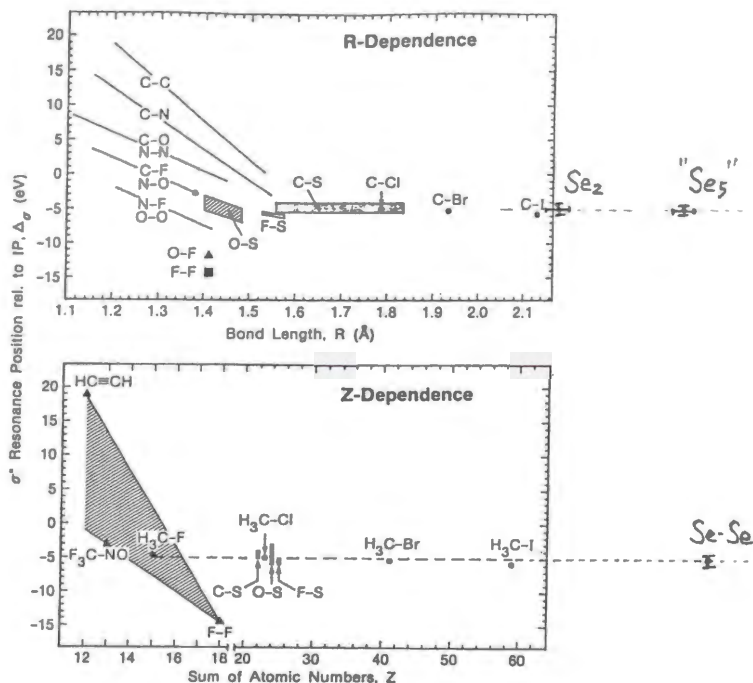


図 4.33

本研究より求めたセレンクラスターの σ^* 共鳴吸収エネルギーと、軽元素分子について調べられている値[44]との比較

ここで、 $B_N(\sigma^*, z)$ は σ^* 共鳴領域における $B_N(h\nu, z)$ の極大値 (or 極小値)、 $B_N(K, z)$ は共鳴領域よりも高エネルギー側の $1s$ イオン化領域における分岐比の値である。図 4.34 に、 Se_2 および “ Se_5 ” の $D_N(\sigma^*, z)$ を z に対してプロットしたものを示す。 Se_2 、 “ Se_5 ” どちらにおいても $D_N(\sigma^*, z)$ は単調に減少していることが分かる。すなわち、 σ^* 共鳴領域では $1s$ イオン化領域と比較して、多価イオンの生成が抑制され、 $z = 1$ 等の価数の小さいイオンが多く生じる傾向がある。

このような分岐比の変化は、4.2.1.c で述べたような単純な脱励起過程のモデルでは説明できず、 σ^* 共鳴領域では脱励起過程に変化があることを示唆している。では、どのように脱励起過程が変化しているのだろうか。1.3 でも紹介したように、軟 X 線領域では共鳴吸収後の脱励起過程については多くの研究がなされている。セレンと同族の酸素分子についても研究が行われており、酸素分子 O_2 は価電子構造が Se_2 と等しいことから、特に Se_2 の脱励起過程について考察する際に参考になると思われる。 O_2 分子の $\text{O } 1s$ 電子を σ^* 軌道へ共鳴励起したときの Auger スペクトルには、非共鳴領域での Auger スペクトルに見られるピークに加えて、 σ^* 共鳴領域独特のピークがいくつか見られる。これらのピークは、内殻励起された酸素原子からの Auger スペクトルにアサインされる。すなわち、 σ^* 共鳴励起した O_2 では、内殻空孔が Auger 遷移により緩和する前に分子が解離する過程 (fast dissociation) が脱励起過程として存在することを示している [76]。

O_2 と同じ価電子構造をもつ Se_2 においても σ^* 共鳴励起された状態は、解離しやすい反発的なポテンシャルを持つと考えられる。しかし、本研究では $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2(4p)^4$ という電子構造を持つセレンの $1s$ 電子を励起しているため、電子的な緩和過程が酸素に比べて複雑になる。さらに、セレン原子の質量は酸素原子より大きくなるため、 Se_2 の脱励起過程は O_2 に比べて複雑になることが予想される。ここでは簡単のために O_2 の場合と同様、 σ^* 共鳴領域においては非共鳴領域で見られた脱励起過程に加えて “特異な” 脱励起過程が起こると考える。4.2.1.c で議論したように、非共鳴領域における脱励起過程は、内殻空孔が vacancy cascade によって完全に緩和した後に Coulomb explosion により解離するというもので、単純なモデルにより説明することができた。このような脱励起過程を “通常

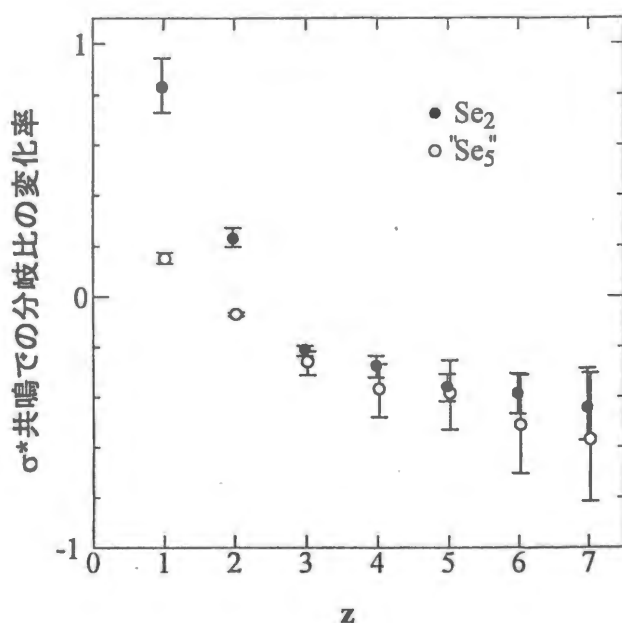


図 4.34 σ^* 共鳴吸収領域での分岐比の変化率

の”脱励起過程と呼ぶことにする。図 4.34 から分かるように、 σ^* 共鳴領域においては価数の小さいイオンの割合が増加することから、“特異な”脱励起過程が価数の小さいイオンの生成を担い、“通常の”脱励起過程が価数の大きいイオンの生成を担うと考えて、それぞれの過程による寄与を見積もってみることにする。図 4.35 に、 σ^* 共鳴での分岐比を、“通常の”脱励起過程による寄与と、残りに分けたものを示す。図 4.35(a) に $B_2(\sigma^*, z)$ 、図 4.35(b) に $B_5(\sigma^*, z)$ についてのもを示す。黒丸と実線により描かれているのが σ^* 共鳴での分岐比の実験値、点線が価数の大きいイオンを説明するように見積もった“通常の”脱励起過程による寄与である。 σ^* 共鳴励起された Se_2 のうち、60% が“通常の”過程により脱励起すると考えると、図 4.35 のようになり、 $z \geq 5$ のイオンの生成についてよく説明する。“ Se_5 ”についても同様に、60% が“通常の”過程により脱励起すると考えて、 $z \geq 3$ の生成について良く合う結果を得た。このようにして見積もられた“通常の”脱励起過程による寄与を実験値から差し引いた残差が“特異な”脱励起過程によるものと考えられ、図中に鎖線で示してある。“特異な”脱励起過程からは、 $z = 1$ と $z = 2$ が主に生成されていることが分かる。また、“特異な”脱励起過程の寄与は、 Se_2 、“ Se_5 ”のどちらについても約 40% と見積もられる。このような“特異な”脱励起過程は、 O_2 分子など様々な分子の σ^* 共鳴吸収で見られている fast dissociation と関係があると考えられるが、直接的な観測はまだ行われていない。

4.2.2.d π^* 共鳴吸収後の脱励起過程

最後に Se_2 の π^* 共鳴領域での脱励起過程について考える。 σ^* 領域での場合と同様、 π^* 領域での分岐比の変化率 $D_2(\pi^*, z)$ を以下のように定義する。

$$D_2(\pi^*, z) = \frac{B_2(\pi^*, z) - B_2(K, z)}{B_2(K, z)} \quad (4.19)$$

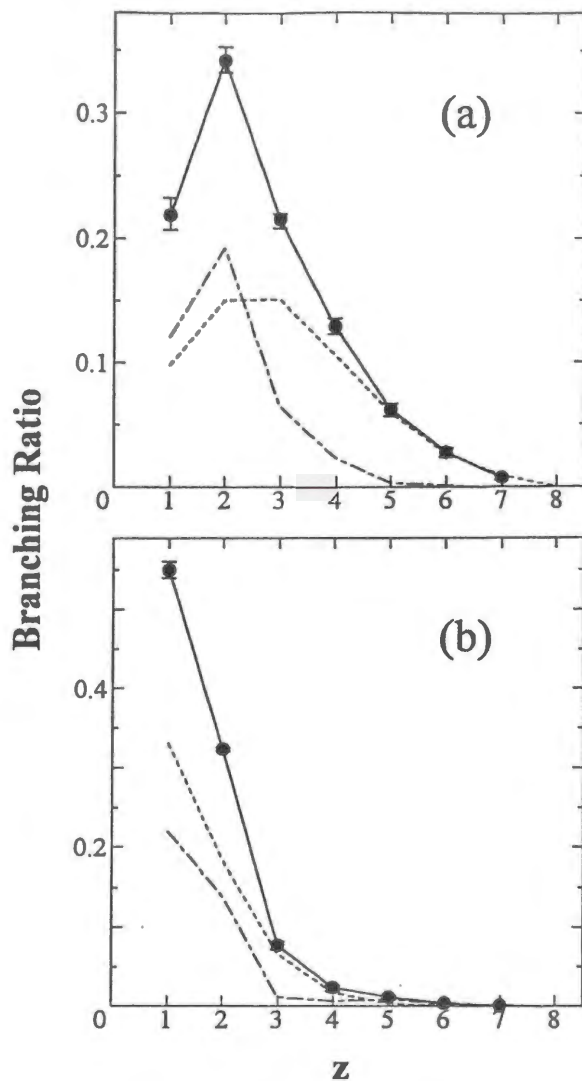


図 4.35 σ^* 共鳴吸収領域での分岐比
(a) : $B_2(\sigma^*, z)$ 、(b) : $B_5(\sigma^*, z)$

ここで、 $B_2(\pi^*, z)$ は π^* 共鳴領域における $B_2(h\nu, z)$ の極大値 (or 極小値)、 $B_2(K, z)$ は共鳴領域よりも高エネルギー側の $1s$ イオン化領域における分岐比の値である。図 4.36 に、 $D_2(\pi^*, z)$ を z に対してプロットしたものを示す。 σ^* 共鳴吸収の場合と異なり、 π^* 共鳴吸収では $D_2(\pi^*, z)$ は z によらず、ほぼゼロとなる。このことは

$$B_2(\pi^*, z) - B_2(K, z) \cong 0 \quad (4.20)$$

すなわち π^* 共鳴領域での分岐比と $1s$ イオン化領域での分岐比がほぼ等しいことを意味している。ここから、 π^* 共鳴領域では“特異な”脱励起は起こらず、非共鳴領域でと同様の過程を通じて脱励起すると考えられる。

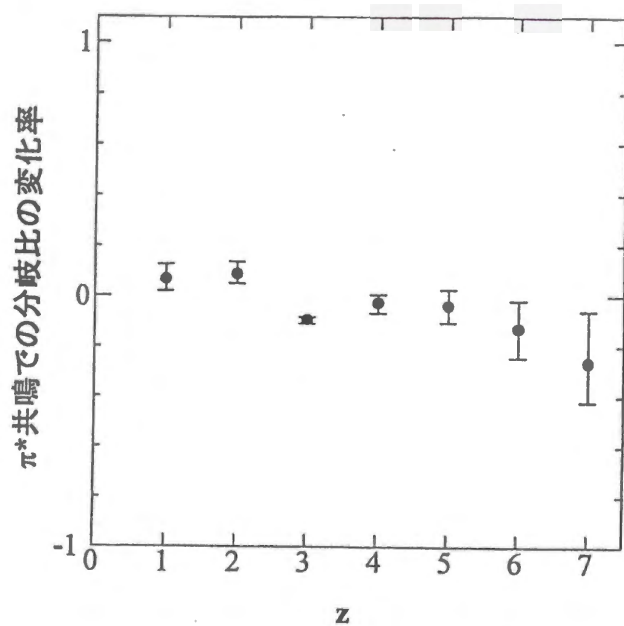


図 4.36 π^* 共鳴吸収領域での分岐比の変化率

Chapter 5

PEPICO を用いたサイズ選別 EXAFS

本章では、PEPICO 測定から得られた脱励起過程に関する理解に基づいて、新しいサイズ選別 EXAFS 測定法を提案する。4.2.2.a で述べたように、分岐比 $B_N(h\nu, z)$ の振る舞いは、以下のように3つのエネルギー領域に分けることができる。

- (I) 12.64keV 以下 エネルギー依存性小さい
- (II) 12.64-12.66keV 顕著なエネルギー依存性が見られる
- (III) 12.65keV 以上 エネルギー依存性小さい

EXAFS を測定するエネルギーは領域 (III) に含まれ、このようなエネルギー領域では分岐比はエネルギーにほとんど依存しない。そこで、領域 (III) での分岐比を $B_N(z)$ と書くことにする。このとき、クラスター1個あたりに換算した PEPICO のピーク積分強度 $\tilde{I}_N(h\nu, z)$ は、

$$\tilde{I}_N(h\nu, z) = N\alpha_N(h\nu)B_N(z) \quad (5.1)$$

と表される。ここで N はクラスターに含まれる原子数、 $\alpha_N(h\nu)$ は1原子あたりの吸収係数である。4.1.2.b、4.1.2.c 等で述べたように、 $\tilde{I}_N(h\nu, z)$ は部分イオン収量 (Partial Ion Yield) と考えることができ、その総和は全イオン収量 (Total Ion Yield) を与える。すなわち、

$$\tilde{T}_N(h\nu) = \sum_z \tilde{I}_N(h\nu, z) = N\alpha_N(h\nu). \quad (5.2)$$

となる。ここで $\tilde{T}_N(h\nu)$ は、クラスター1個あたりの全イオン収量である。

一方、クラスタービームに対して直接実験で測定した全イオン収量 $T_{\text{obs}}(h\nu)$ は、クラスタービーム中に様々なサイズのクラスターが存在することを考慮して、

$$T_{\text{obs}}(h\nu, \{p\}) = \sum_N A_N(\{p\})\tilde{T}_N(h\nu) \quad (5.3)$$

と書くことができる。ここで $A_N(\{p\})$ は条件 $\{p\}$ で作成したクラスタービーム中のサイズ分布であり、前もって質量分析等により調べておく量である。

従来は、サイズ選別したクラスターの XAFS スペクトル $\tilde{T}_N(h\nu)$ を得るためには、クラスター作成条件を様々に変えて $T_{\text{obs}}(h\nu, \{p\})$ を測定する必要があった。すなわち、1.2.1 で述べた希ガスに対する測定 [32] では、 $\langle N \rangle$ の異なる作成条件で測定を行うことによりサイ

ズ依存性を調べており、本研究で用いた方法 (3.1.2) では、2つの異なる条件下で測定した $T_{\text{obs}}(h\nu, \{p\})$ から式 (5.3) を連立方程式として解くことにより $\tilde{T}_N(h\nu)$ を得ている。このような方法でサイズ選別 XAFS 測定を行う場合、多成分からなるクラスタービームについて式 (5.3) を解くためには、多くの条件下で測定を行う必要があり、実験的な困難さが増してくる。

これに対して、ここで新しく提案する方法では、PEPICO スペクトルを X 線エネルギーの関数として測定すれば、1つの条件下で多成分からなるクラスタービームに対して測定を行うことにより、同様の成果が挙げられる可能性がある。クラスタービームに対して直接測定された PEPICO のピーク強度 $I_{\text{obs}}(h\nu, z, \{p\})$ は

$$I_{\text{obs}}(h\nu, z, \{p\}) = \sum_N A_N(\{p\}) N \alpha_N(h\nu) B_N(z) \quad (5.4)$$

と書かれる。1つの PEPICO スペクトルには様々な z のピークが観測されるので、式 (5.4) は z の数だけの連立方程式となる。 $B_N(z)$ は実験的あるいは 4.2.1.c で述べたようなモデル計算により得られるので、式 (5.4) を解くことにより、 N 原子クラスターの吸収係数 $\alpha_N(h\nu)$ を求めることができる。

実際に条件 (A) に対して測定した PEPICO スペクトルのエネルギー依存性のデータを用いて、 Se_2 と “ Se_5 ” の吸収スペクトルを求めた例を示す。この場合、未知数が $\alpha_2(h\nu)$ と $\alpha_5(h\nu)$ の 2 つ、式 (5.4) は 7 つの方程式となるため、連立方程式を解く代わりに

$$\sum_z \left[I_{\text{obs}}(h\nu, z, \{p\}) - \sum_N A_N(\{p\}) N \alpha_N(h\nu) B_N(z) \right]^2 \quad (5.5)$$

を最小にするようなフィッティング (最小自乗法) により、 $A_N(\{p\}) N \alpha_N(h\nu)$ を求めた。なお、ここで $B_N(z)$ には 4.2.1.c で述べた簡単なモデルによる計算値を用いた。得られた $A_N(\{p\}) N \alpha_N(h\nu)$ を X 線エネルギーに対してプロットしたものが図 5.1 である。図 5.1(a) が Se_2 の、図 5.1(b) が “ Se_5 ” の吸収スペクトルである。それぞれ三角形で示されているのが PEPICO から求めた吸収係数、実線で示されているのが Chapter 3 で求めた従来の方法による吸収係数であり、両者の規格化は条件 (A) に対して直接測定されたスペクトル (図 5.1(c)) を合わせることによって行われている。図 5.1(a)、(b) から領域 (III) においては、PEPICO を用いたサイズ選別が正しく行われていることが分かる。領域 (II) すなわち第 1 ピーク付近では、実際の吸収スペクトルと PEPICO を用いて得られた吸収スペクトルに大きなずれが見られるが、これは 4.2.2.a でも述べたように分岐比がエネルギーに著しく依存し、計算に用いた $B_N(z)$ と合わなくなっているのが原因である。

この例に示したように、PEPICO を用いたサイズ選別は EXAFS 領域においては有効であると考えられる。この方法は、セレン以外のクラスターに対しても応用できると考えられるが、以下のような条件、

- クラスターが価数の大きいイオンとなって原子的なイオンに分裂すること
- 分岐比 $B_N(z)$ の z についての形状が、 N によって変化すること

が必要である。したがって、重い元素からなる比較的サイズの小さいクラスターに対して、この方法が有効であると期待される。

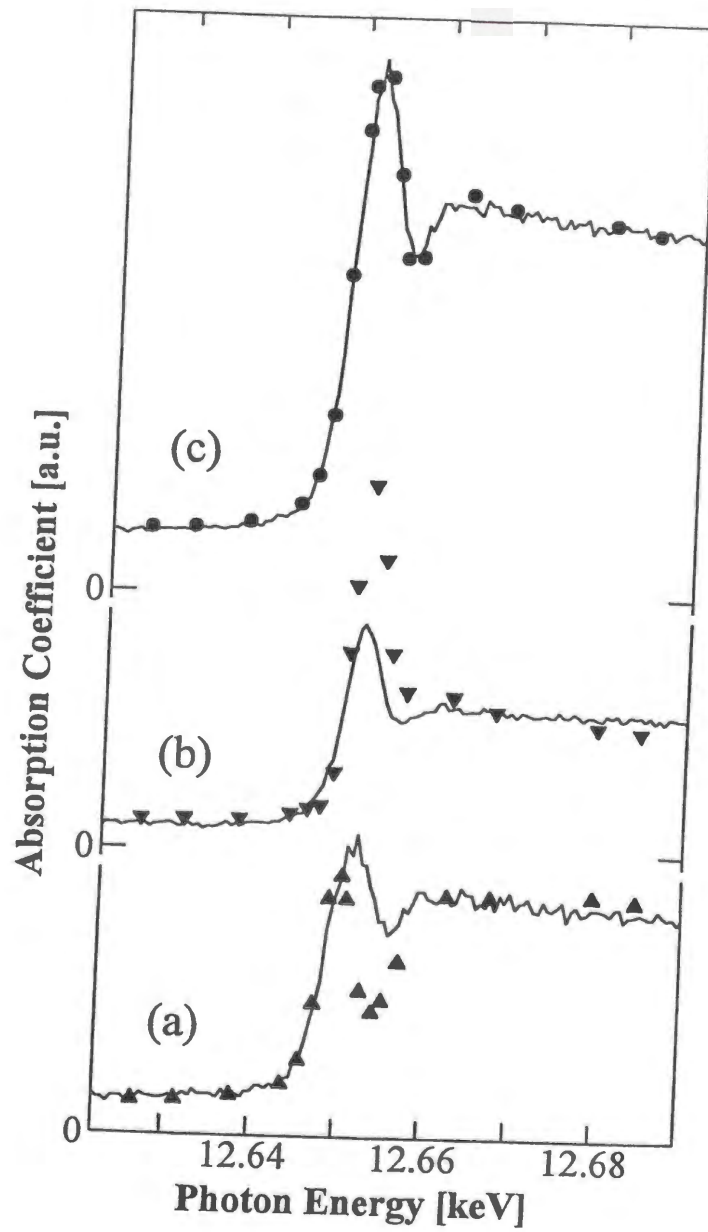


図 5.1 従来の方法でもとめた吸収スペクトル(実線)と PEPICO を用いる方法で、条件(A)でのデータのみから求めた吸収スペクトル(実点)
 (a) : Se_2 、(b) : " Se_5 "、(c) : 条件(A)

Chapter 6

まとめ

自由空間中に作成したセレンクラスター Se_2 、 Se_5 に対して XANES スペクトルおよび PEPICO スペクトルの測定を行った。

XANES スペクトルの第1ピークの形状は Se_2 と Se_5 で異なり、サイズ依存性が見られた。すなわち、 Se_5 の XANES スペクトルの第1ピークは幅が狭く、背が高いのに対して、 Se_2 の XANES スペクトルの第1ピークは低エネルギー側に幅の広がった、背の低い形状をしている。このサイズ依存性は、以下のようにして説明された。 Se_2 の非占有軌道は π^* 軌道と σ^* 軌道からなっているため、 π^* 共鳴吸収と σ^* 共鳴吸収が存在し、それらが重なることで幅の広い第1ピークを形成する。これに対して、 Se_5 の非占有軌道は σ^* 軌道のみからなるため、 σ^* 共鳴吸収のみが第1ピークを形成し、ピークの幅が狭くなる。このような解釈に基づいて、XANES スペクトルから共鳴吸収のエネルギーを求めたところ、分子軌道計算による値と良い一致を示した。さらにこれらの結果から、XANES スペクトルのエネルギー範囲には、

- (I) $1s$ 電子の励起が起きない領域 (主に L 殻のイオン化が起きる)、
 - (II) $1s$ 電子を非占有軌道へ励起することによる共鳴吸収が起きる領域、
 - (III) $1s$ 電子を真空準位 (連続状態) へと励起する直接イオン化が起きる領域、
- の3つの領域が存在することが分かった。

領域 (I) および (III) の非共鳴領域における PEPICO スペクトルから、 X 線を吸収したクラスターは vacancy cascade により多価のクラスターイオンになること、それらはさらにクーロン爆発を起こして1原子からなるイオンへと解離することが分かった。 Se_2 については、クーロン爆発前の最大の価数を、結合の消失する8価と考えることにより、PEPICO スペクトル中のピークの幅やピークの分裂をよく説明することができた。さらに、検出されるイオンの価数分布についても考察を行い、

- 内殻空孔が電子的に完全に緩和した後に解離 (クーロン爆発) が起こる、
 - セレンとクリプトンでは、内殻空孔の緩和過程 (vacancy cascade) がほぼ等しい、
 - クーロン爆発の際に、電荷はクラスター内にランダムに分布する、
- という仮定を用いて計算を行った。その結果、非常に簡単なモデルであるにもかかわらず、 Se_2 と Se_5 で著しい違いを示す価数分布を良く再現することができ、非共鳴領域での X 線吸収後の脱励起過程について理解することができた。

PEPICO スペクトルのエネルギー依存性からは、分岐比が領域 (II) では著しい構造を示し、領域 (I)、(III) ではほとんどエネルギーに依らない一定値を取るという結果を得た。領域 (II) での分岐比のエネルギー依存性は、 Se_2 では2つの構造が見られるのに対して、“ Se_5 ” では1つしか構造が見られず、XANES の解釈で述べたような非占有軌道への共鳴吸収と非常に良く符合している。したがって、 Se_2 の分岐比に見られる構造を π^* 共鳴吸収と σ^* 共鳴吸収に、“ Se_5 ” の分岐比に見られる構造を σ^* 共鳴吸収に帰属させることができる。さらに、 σ^* 共鳴吸収領域では Se^+ や Se^{2+} 等の価数の小さいイオンが多く生成されることが分かった。この結果は、セレンクラスターにおいても、 σ^* 共鳴吸収後に fast dissociation が起きている可能性を示唆するものである。

PEPICO スペクトルから得られる分岐比が、領域 (III) においてはエネルギーに依存しないという結果を利用して、クラスターのサイズ選別 EXAFS 測定を行うための新しい方法の提案を行った。検討の結果、この方法は重い元素からなる比較的サイズの小さいクラスターに対しては有効であると考えられる。

Appendix A

光子数モニター用イオンチェンバーのカウント数

イオンチェンバーを用いて得られる $I_0[\text{counts}]$ と光子数 $N_{\text{photon}}[\text{photons}]$ の関係は次のようになる。

$$I_0 = N_{\text{photon}} \times G_1 \times e \times G_2 \times G_3 \quad (\text{A.1})$$

ここで、

$$\begin{cases} G_1 : \text{イオンチェンバーの検出効率} [\text{electrons}/1\text{photon}] \\ e : \text{素電荷 } 1.60217733 \times 10^{-19} [\text{C}] \\ G_2 : pA \text{ メータの Gain } (= 10^7 [\text{V}/\text{A}]) \\ G_3 : VF \text{ コンバーターの変換レート } (= 10^5 [\text{Hz}/\text{V}]) \end{cases}$$

まず、 G_1 を求める。 G_1 は次のように表される [121, p.224 式 (6.8)]。

$$G_1 = \frac{h\nu}{W} (1 - e^{-\mu}) \quad (\text{A.2})$$

この式は、エネルギー $h\nu[\text{eV}]$ の光子が、割合 $(1 - e^{-\mu})$ で吸収され、それぞれが $h\nu/W$ 個の electron を生成する、ということを意味している。ここで W は1イオン対をつくる平均エネルギーである。

イオンチェンバーの長さは17cmであり、検出用ガスには吸収の少ない N_2 100% ガスを用いた。 N_2 の W 値は 35eV である [122, p.148 表 7.2]。X線エネルギー 12keV 及び 13keV での吸収効率 [123] から直線補間により各エネルギーでの吸収効率 $(1 - e^{-\mu})$ を求め、式 (A.2) より G_1 を求める。

$$G_1 = \frac{h\nu}{35} (0.154 - 0.9 \times 10^{-5} \times E) \quad (\text{A.3})$$

これを式 (A.1) に代入することにより、得られた $I_0[\text{counts}]$ を光子数 $N_{\text{photon}}[\text{photons}]$ に変換することができる。

Appendix B

X線吸収領域におけるクラスター密度の見積もり

数密度 ρ_0 の分子線源から直径 D のオリフィスを通して吹き出す分子線の、距離 x だけ下流における数密度 ρ は、分子線が理想気体であると近似すると求めることができる [110]。具体的には

$$\rho \cong \rho_0 \left(\frac{D}{x} \right)^2 \left[\frac{2}{(\gamma - 1) A_1(\gamma)^2} \right]^{1/(\gamma - 1)} \quad (\text{B.1})$$

と書ける [124, p113 式(3.26)]。実際のノズルは長い円筒の形状をしているので、クラスター源内部の圧力 ρ_0 に対して流量が小さくなるため、式(B.1)は補正が必要である。今、 ρ が流量 Q に比例していると仮定すると、コンダクタンス C 、圧力差 ΔP を用いて

$$Q = C \cdot \Delta P \quad (\text{B.2})$$

と書けるから、式(B.1)は次のように書き直すことができる。

$$\rho \cong \frac{C_{\text{nozzle}}}{C_{\text{orifice}}} \times \rho_0 \left(\frac{D}{x} \right)^2 \left[\frac{2}{(\gamma - 1) A_1(\gamma)^2} \right]^{1/(\gamma - 1)} \quad (\text{B.3})$$

ここで、 C_{nozzle} はノズルの、 C_{orifice} はオリフィスのコンダクタンスを表す。

まずコンダクタンスについて考える。粘性流の場合、 C_{nozzle} 、 C_{orifice} はそれぞれ以下のようになる [125]。

$$\begin{cases} C_{\text{nozzle}} [\text{m}^3/\text{s}] = 1.35 \times 10^3 \cdot \frac{D^4 P}{\ell^2} \\ C_{\text{orifice}} [\text{m}^3/\text{s}] = 157 \cdot D^2 \end{cases} \quad (\text{B.4})$$

ここで、 $D[\text{m}]$ 、 $\ell[\text{m}]$ 、 $P[\text{Pa}]$ はそれぞれノズルの内径、長さ、内圧である。

次に ρ_0 について考える。 $P[\text{Pa}]$ が温度 $T[\text{K}]$ での Se の蒸気圧であるとする、理想気体の状態方程式 $P = \rho_0 k_B T$ より、

$$\rho_0 = \frac{P}{k_B T} \quad (\text{B.5})$$

となる。 P は温度により一意に定まるため、これを用いると T から ρ_0 を求めることができる。

さらに、2原子分子の値 [124, p111 表 3.1] $\gamma = 1.4$ 、 $A_1(\gamma) = 3.65$ を用いると、

$$\left[\frac{2}{(\gamma - 1)A_1(\gamma)^2} \right]^{1/(\gamma-1)} = 8.63 \times 10^{-2} \quad (\text{B.6})$$

となる。また、我々の用いた装置においてX線ビームとクラスタービームが交差する位置は $x = 1 \times 10^{-1} [m]$ である。

これらの値を式 (B.3) に代入すると、次式が得られる。

$$\rho \cong 2.69 \times 10^{24} \times \frac{D^4}{\ell} \times \frac{P^2}{T} \quad (\text{B.7})$$

右辺の D 、 ℓ はノズル形状から、 P 、 T は温度から決まるので、クラスタービームの密度を見積もることができる。

Bibliography

- [1] T. Hayakawa, K. Nagaya, I. Yamamoto, Y. Ohmasa, M. Yao and M. Nomura: J. Phys. Soc. Jpn. **69-7** (2000) in press.
- [2] T. Hayakawa, K. Nagaya, K. Hamada, Y. Ohmasa and M. Yao: J. Phys. Soc. Jpn. **69-9** (2000) in press.
- [3] M. Yao, T. Hayakawa, K. Nagaya, Y. Ohmasa, K. Hamada, M. Tai, I. Yamamoto and M. Nomura: Jpn. J. Appl. Phys. suppl.**38-1** (1999) 564.
- [4] *Clusters of Atoms and Molecules*, ed H. Haberland, (Springer, Berlin, 1994).
- [5] W. Miehe, O. Kandler, T. Leisner and O. Echt: J. Chem. Phys. **91** (1989) 5940.
- [6] J. Farges, M.-F. de Feraudy, B. Raoult and D. Torchet: Adv. Chem. Phys. **70** (1988) 45.
- [7] W. D. Knight K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Chou and M. L. Cohen: Phys. Rev. Lett. **52** (1984) 2141.
- [8] M. Schmidt, R. Kusche, W. Kronmüller, B. von Issendorff and H. Haberland: Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 99.
- [9] M. Schmidt, R. Kusche, B. von Issendorff and H. Haberland: Nature **393** (1998) 238.
- [10] D. C. Douglass, A. J. Cox, J. P. Bucher and L. A. Bloomfield: Phys. Rev. B **47** (1993) 12874.
- [11] J. M. L. Billas, A. Châtelain and W. A. de Heer: J. Magn. Magn. Mater. **168** (1997) 64.
- [12] A. Hirt, D. Gerion, I. M. L. Billas, A. Châtelain and W. A. de Heer: Z. Phys. D **40** (1997) 160.
- [13] R. Busani, M. Folkers and O. Cheshnovsky: Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 3836.
- [14] B. Raoult and J. Farges: Rev. Sci. Instrum. **44** (1973) 430.

- [15] J. Farges, M.-F. de Feraudy, B. Raoult and D. Torchet: J. Chem. Phys. **78** (1983) 5067.
- [16] J. Farges, M.-F. de Feraudy, B. Raoult and D. Torchet: J. Chem. Phys. **84** (1986) 3491.
- [17] G. Torchet, M.-F. de Feraudy and B. Raoult: J. Chem Phys. **103** (1995) 3074.
- [18] J. Becker, K. Rademann and F. Hensel: Z. Naturforsch **46a** (1991) 453.
- [19] J. Becker, K. Rademann and F. Hensel: Z. Phys. D**19** (1991) 229.
- [20] J. Becker, K. Rademann and F. Hensel: Z. Phys. D**19** (1991) 233.
- [21] *Handbook on Synchrotron Radiation, Vol.1*, C. Almbladh and L. Hedin, (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1983).
- [22] 日本分光学会 測定法シリーズ 26 X線吸収微細構造, 宇田川 康夫 編, (学会出版センター, 1995).
- [23] O. F. Hagen: Z. Phys. D**4** (1987) 291.
- [24] M. O. Krause: J. Phys. Chem. Ref. Data **8** (1979) 307.
- [25] J. Stapelfeldt, J. Wörmer and T. Möller: Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 98.
- [26] J. Wörmer, V. Guzielski, J. Stapelfeldt, G. Zimmerer and T. Möller: Phys. Scr. **41** (1990) 490.
- [27] T. Möller: Z. Phys. D**20** (1991) 1.
- [28] J. Wörmer, M. Joppien, G. Zimmerer and T. Möller: Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 2053.
- [29] M. Lengen, M. Joppien, R. Müller, J. Wörmer and T. Möller: Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 2362.
- [30] O. Björneholm, F. Federmann, M. Joppien, F. Föcking, S. Kakar, R. von Pietrowski and T. Möller: Surf. Rev. Lett. **3** (1996) 299.
- [31] E. Rühl, C. Heinzl, A. P. Hitchcock and H. Baumgärtel: J. Chem. Phys. **98** (1993) 2653.
- [32] E. Rühl, C. Heinzl, A. P. Hitchcock, H. Schmelz, C. Reynaud, H. Baumgärtel, W. Drube and R. Frahm: J. Chem. Phys. **98** (1993) 6820.
- [33] F. Federmann, O. Björneholm, A. Beutler and T. Möller: Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 1549.

- [34] S. Kakar, O. Björneholm, J. Weigelt, A.R.B. de Castro, L. Tröger, R. Frahm, T. Möller, A. Knop and E. Rühl: Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 1675.
- [35] S. Kakar, O. Björneholm, J. O. Löfken, A. V. Soldatov and T. Möller: Z. Phys. D**40** (1997) 84.
- [36] E. Rühl, C. Schmale, H. W. Jochims, E. Biller, M. Simon and H. Baumgärtel: J. Chem. Phys. **95** (1991) 6544.
- [37] 小杉 信博: 放射光 **2** (1989) 1.
- [38] 小杉 信博: 放射光 **6** (1993) 73.
- [39] 藤川 高志: 放射光 **4** (1991) 117.
- [40] J. Stöhr and K. R. Bauchspiess: Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 3376.
- [41] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr and S. D. Conradson: Phys. Rev. B**58** (1998) 7565.
- [42] T. Fujikawa and N. Yiwata: Surf. Sci. **357-358** (1996) 60.
- [43] T. Fujikawa, R. Yanagisawa, N. Yiwata and K. Ohtani: J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 257.
- [44] *NEXAFS Spectroscopy*, J. Stöhr, (Springer, Berlin, 1992).
- [45] 中松 博英, 向山 毅: 放射光 **7** (1994) 289.
- [46] H. Nakamatsu: Chem. Phys. **200** (1995) 49.
- [47] 中松 博英: 放射光 **13** (2000) 128.
- [48] J. C. Tang, Y. B. Xu and T. Fujikawa: Vacuum **42** (1991) 499.
- [49] A. P. Hitchcock and C. E. Brion: J. Phys. B**14** (1981) 4399.
- [50] A. P. Hitchcock: Phys. Scr. T**31** (1990) 159.
- [51] A. Yagishita and E. Shigemasa: Rev. Sci. Instrum. **60** (1992) 1383.
- [52] 足立 純一, 小杉 信博: 放射光 **8** (1995) 16.
- [53] 足立 純一: 学位論文 (総合研究大学院大学, 1996)
- [54] E. Shigemasa, K. Ueda, Y. Sato, T. Sasaki and A. Yagishita: Phys. Rev. A**45** (1992) 2915.

- [55] N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita: Chem. Phys. Lett. **190** (1992) 481.
- [56] A. Yagishita and E. Shigemasa: Rev. Sci. Instrum. **63** (1992) 1383.
- [57] *Atomic Inner-Shell Processes*, ed B. Crasemann, (Academic Press, 1975).
- [58] M. O. Krause and T. A. Carlson: Phys. Rev. **158** (1967) 18.
- [59] T. Mukoyama: Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto. Univ. **63** (1985) 373.
- [60] T. Mukoyama: J. Phys. Soc. Jpn. **55** (1986) 3054.
- [61] J. A. D. Matthew and Y. Kominos: Surf. Sci. **53** (1975) 716.
- [62] M. L. Knotek and P. J. Feibelman: Phys. Rev. Lett. **40** (1978) 964.
- [63] L. J. Frasinski, K. Codling and P. A. Hatherly: Phys. Lett. **A142** (1989) 499.
- [64] D. T. Strickland, Y. Beaudion, P. Dietrich and P. B. Corkum: Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 2755.
- [65] J. H. Posthumus, A. J. Giles, M. R. Thompson and K. Codling: J. Phys. B **29** (1996) 5811.
- [66] I. Ben-Itzhak, S. G. Ginther and K. D. Carnes: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B **66** (1992) 401.
- [67] I. Ben-Itzhak, S. G. Ginther, V. Krishnamurthi and K. D. Carnes: Phys. Rev. **A51** (1995) 391.
- [68] J. H. Sanderson, T. Nishide, H. Shiromaru, Y. Achiba and N. Kobayashi: Phys. Rev. A **59** (1999) 4817.
- [69] F. Jensen and F. Folkmann: J. Phys. Colloq. **50** (1989) C1-371.
- [70] E. Fainelli, F. Maracci and R. Platania: J. Chem. Phys. **101** (1994) 6565.
- [71] 田中 智, 萱沼 洋輔, 上田 潔: 日本物理学会誌 **54** (1999) 18.
- [72] P. Morin and I. Nenner: Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 1913.
- [73] P. Morin and I. Nenner: Phys. Scr. **T17** (1987) 171.
- [74] H. Aksela, S. Aksela, O.-P. Sairanen, A. Kivimäki, G. M. Bancroft and K. H. Tan: Phys. Scr. **T41** (1992) 122.
- [75] P. Kuiper and B. Dunlap: J. Chem. Phys. **100** (1996) 4087.

- [76] S. J. Schaphorst, C. D. Caldwell, M. O. Krause and J. Jiménez-Mier: *Chem. Phys. Lett.* **213** (1993) 315.
- [77] K. Ueda, H. Chiba, Y. Sato, T. Hayaishi, E. Shigemasa and A. Yagishita: *Phys. Rev. A* **46** (1992) R5.
- [78] M. Neeb, J.-E. Rubensson, M. Biermann and W. Eberhardt: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **67** (1994) 261.
- [79] 上田 潔, 清水 雄一郎, 村松 陽子: *放射光* **13** (2000) 53.
- [80] R. Thissen, M.-J. Hubin-Franskin, M. Furlan, J.-L. Piette, P. Morin and I. Nenner: *Chem. Phys. Lett.* **199** (1992) 102.
- [81] I. Nenner, P. Morin, P. Lablanquie, M. Simon, N. Levasseur and P. Millie: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **52** (1990) 623.
- [82] I. Nenner, C. Reynaud, H. C. Schmelz, L. Ferrand-Tanaka, M. Simon and P. Morin: *Z. Phys. Chem.* **195** (1996) 43.
- [83] C. D. Caldwell, S. J. Schaphorst, M. O. Krause and J. Jiménez-Mier: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **67** (1994) 243.
- [84] 遠藤 裕久, 八尾 誠: *物理学最前線* 31, (共立, 1993).
- [85] H. Endo, K. Maruyama, T. Tsuzuki and M. Yao: *Jpn. J. Appl. Phys. suppl.* **32-2** (1993) 773.
- [86] A. V. Kolobov, H. Oyanagi, V. V. Poborchii and K. Tanaka: *Phys. Rev. B* **59** (1999) 9035.
- [87] Y. Katayama, M. Yao, Y. Ajiro, M. Inui and H. Endo: *J. Phys. Soc. Jpn.* **58** (1989) 1811.
- [88] K. Maruyama, T. Tsuzuki, M. Yao and H. Endo: *Surf. Rev. Lett.* **3** (1996) 711.
- [89] J. Berkowitz and J. R. Marquart: *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 275.
- [90] J. Berkowitz and W. A. Chupka: *J. Chem. Phys.* **40** (1964) 287.
- [91] J. Berkowitz and W. A. Chupka: *J. Chem. Phys.* **45** (1966) 4289.
- [92] D. G. Streets and J. Berkowitz: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **9** (1976) 269.
- [93] T. P. Martin: *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 4426.

- [94] A. Benamar, D. Rayane, P. Malinon, B. Tribollet and M. Broyer: Z. Phys. D**19** (1991) 237.
- [95] B. Tribollet, D. Rayane, A. Benamar and P. Melinon: Z. Phys. D**24** (1992) 87.
- [96] B. Tribollet, A. Benamar, D. Rayane, P. Melinon and M. Broyer: Z. Phys. D**26** (1993) 352.
- [97] M. Arnold, J. Kowalski, G. zu Putlitz, T. Stehlin and F. Träger: Z. Phys. D**3** (1986) 329.
- [98] M. Yao, K. Nagaya, T. Hayakawa and H. Endo: Surf. Rev. Lett. **3** (1996) 201.
- [99] K. Nagaya, T. Hayakawa, M. Yao and H. Endo: J. Non-Cryst. Solids, **205-207** (1996) 807.
- [100] K. Nagaya, T. Hayakawa and M. Yao: Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., **20** (1996) 404.
- [101] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, N. Kébaïli and J. Leygnier: J. Chem. Phys. **112** (2000) 10197.
- [102] D. Hohl, R. O. Jones, R. Car and M. Parrinello: Chem. Phys. Lett. **139** (1987) 540.
- [103] J. M. Durand, J. Olivier-Fourcade, J. C. Jumas, M. Womes, C. M. Teodorescu, A. Elafif, J. M. Esteva and R. C. Karnatak: J. Phys. B **29** (1996) 5773.
- [104] J. P. Connerade and M. W. D. Mansfield: Proc. R. Soc. Lond. A. **356** (1977) 135.
- [105] C.-M. Teodorescu, D. Gravel and E. Rühl: J. Chem. Phys. **109** (1998) 9280.
- [106] C.-M. Teodorescu, D. Gravel, J. Choi, D. Pugmire, P. A. Dowben, N. Fominykh, A. A. Pavlychev and E. Rühl: J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **101-103** (1999) 193.
- [107] 早石 達司: 放射光 **3** (1990) 365.
- [108] M. Nomura and A. Koyama: KEK Report 95-15.
- [109] <http://pfwww.kek.jp/nomura/hx/bl12c.html>
- [110] D. R. Miller: *Atomic and Molecular Beam Methods Vol.1*, ed G. Scoles (Oxford University Press, New York, 1988), sec.2.1.2.
- [111] W. C. Wiley and I. H. McLaren: Rev. Sci. Instrum. **26** (1955) 1150.
- [112] R. Karnbach, M. Joppien, J. Stapelfeldt, J. Wörmer and T. Möller: Rev. Sci. Instrum. **64** (1993) 2838.

- [113] J. A. Bearden and A. F. Burr: Rev. Mod. Phys. **39** (1967) 125.
- [114] K. P. Huber and G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular structure IV, Constants of Diatomic Molecules* (van Nostrand Reinhold, New York, 1979).
- [115] K. Balasubramanian: J. Phys. Chem. **91** (1987) 5166.
- [116] C. Heinemann, W. Koch, G.-G. Lindner, D. Reinen and P.-O. Windmark: Phys. Rev. A **54** (1996) 1979.
- [117] 井川 淳: private communication.
- [118] M. O. Krause and J. H. Oliver: J. Phys. Chem. Ref. Data **8** (1979) 329.
- [119] M. Yimagawa, T. Fujikawa and T. Miyanaga: Jpn. J. Appl. Phys. suppl.**32-2** (1993) 55. (Se-Te)
- [120] 小杉 信博: private communication.
- [121] 菊田 惺志: X線回折・散乱技術, (東京大学出版会, 1996).
- [122] 橋爪 弘雄, 千川 純一, 飯高 洋一, 雨宮 慶幸: 実験物理学講座 20 X線回折, 高良 和武 編, (共立, 1988).
- [123] 野村 昌治, 小山 篤: BL6B、7C利用の手引, KEK Internal 93-1 (1993) p116.
- [124] 正畠 宏祐: 実験化学講座 8 分光III, 日本化学会 編, (丸善, 1993).
- [125] 実用真空技術総覧, 塙 輝雄 編, (産業技術サービスセンター, 1991) 第2章; 真空ハンドブック, 日本真空技術株式会社 編, (1985) p41.

謝辞

セレンクラスターのX線吸収分光という興味深いテーマについて、長い間ご指導いただいた八尾誠先生に感謝いたします。学位論文執筆にあたってはもちろんのこと、日頃から多くの議論、指導をしていただくことができ、私にとって恵まれた環境でした。また国内外を問わず、様々な専門家と交流され、重要な情報や重要な専門家をを紹介していただいたことは、本研究をおこなう上で非常に有意義であったと思います。

永谷清信先生には、私が修士課程に入学した当初から、直接の先輩として、実験技術を始めたときから非常に多くのことを教えていただきました。本研究を遂行するにあたって、実験方法の改善から、データの解析に到るまで、多岐にわたってお世話になりました。

共同研究者の小田三紀雄氏、濱田耕一氏の努力がなければ、本研究は現在の成果を得ることはなかったでしょう。測定にあたって重大な問題が多発した本研究の立ち上げ期に、小田氏による尽力があったおかげで、データを得る段階までこぎ着けることができました。また、濱田氏には慣れない時点から多くの負担を掛けたことと思いますが、氏の助力により、多くのデータを得ることができました。

弘前大学の山本逸郎先生には実験に用いたクラスター装置の設計をしていただき、実際の測定の際にもお世話になりました。実験中に得られつつあるデータの評価や、トラブルが起きたときの対処などいくつもの点で、実験を行う者としての模範を示され、私も多くを学ぶことができました。大政義典先生には、測定を一緒にやっていただいただけでなく、結果を考察する際などに有益な議論や示唆をしていただきました。

物質構造科学研究所の野村昌治先生には、非常にお世話になりました。研究室で行うのではなく、Photon Factoryに出張して行う実験であるにもかかわらず、安心して測定ができたのも、野村先生が実験を行いやすい環境を整えて下さったことによるところが大きいと思います。また、光源に関することを始めとして、実験の上での貴重なアドバイスもいただきました。小山篤先生には、光源の調整など実験にあたって様々なサポートをいただき、利用法などについても教えていただきました。また、測定をさせていただいたPhoton Factoryにも感謝いたします。長時間のビームタイムを使えたことで、我々のように信号強度の小さい実験でも十分なデータを得ることができました。

鈴木毅裕氏、田井光春氏、大畑篤氏には、実際の測定や準備の段階などにおいて、多大な助力を頂きました。本研究のうち、検出イオンの価数分布についての議論は、古田勝彦氏による予備的な計算を参考に行われました。また、八尾研究室の皆さんには、様々な場面で手助けをしていただいたり、議論していただきました。

井川淳志先生には、カルコゲンクラスターの物性について何度も教えていただき、未発

表の計算結果なども見せていただきました。

分子科学研究所の小杉信博先生には、共鳴吸収のエネルギーについての分子軌道計算を行っていただきました。貴重な計算結果をいただき、さらにその結果が我々の実験結果と良い一致を示したことで、データの解釈の信頼性も高まり、非常に勇気づけられました。

向山毅先生に vacancy cascade などの、Auger 過程に関連したことや、それについての文献を教えていただいたことで、内殻励起状態およびその脱励起過程について理解を深めることができました。

XAFS によるクラスター研究の先駆者である HASYLAB の Möller 先生や Osnabrück 大学の Rühl 先生には、重要な情報と共に多くの励ましを頂きました。八尾先生を通じて議論していただいたことは、非常に参考になりました。

千葉大学の藤川高志先生、XANES に関して教えていただき、PEPICO を含めて示唆や議論をしていただきました。藤川研究室の永松氏には、多重散乱理論によるプログラムおよびそれについてのレクチャーをしていただきました。プログラム自体は生かしきれておらず申し訳ないのですが、藤川研究室で教えていただいたことは有益であったと思います。

物質構造科学研究所の柳下明先生、東京大学の太田俊明先生には、主に八尾先生を通じて、多くの重要なアイデアを教えていただきました。分子科学研究所の高田恭孝先生にも、研究会などで議論していただき、多くの文献を紹介していただきました。

なお、本研究において、実験的に最も重要かつ困難であったことの一つにクラスター源の開発および製作が挙げられます。精度が必要なのもさることながら、内側に石英ガラスセルを封じ込んだ形状など、外部の業者に依頼しては到底完成しなかったことでしょう。物理教室工場職員の多仲勝美氏、川勝正明氏、中濱治和氏、早田恵美氏にクラスター源を製作して頂いたおかげで、なんとか研究を遂行することが出来ました。これらの方々にはクラスター源以外の様々な加工品も製作していただいただけでなく、私自身が金属加工を行う際にも親切に指導していただきました。春日氏にはガラス加工室の道具を使わせていただき、アドバイス等も頂きました。

また、クラスター源のノズルに用いた非常に精度の高いアルミナ管はパイロットプレシジョン株式会社にサンプル扱いとして何度も提供していただきました。そればかりでなく、こちらの希望に応じて端面をコニカルに加工することまで無償で応じていただきました。担当していただいた国分義文氏、鈴木正彦氏、野村成規氏のご厚意に感謝いたします。

博士課程における生活面では、日本学術研究会特別研究員制度による補助の元で、研究活動に専念することができました。

最後になりましたが、物心両面で惜しみない援助をしてくれた両親に感謝します。友人達はどんなときにも私の支えとなってくれました。どうもありがとうございました。